

SÉRIE A, N° 1411

N° D'ORDRE :
2276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Remziye RÉCHID

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES MÉTA-
PHOSPHORIQUES ET DE LEURS SELS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 juin 1933 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
M. GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

IMPRIMERIE F. DESHAYES

83, RUE DE LA SANTÉ

—
1933

Les acides métaphosphoriques et leurs sels



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1411

N° D'ORDRE :
2276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Remziye RÉCHID

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES MÉTA-
PHOSPHORIQUES ET DE LEURS SELS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 juin 1933 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
M. GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

IMPRIMERIE F. DESHAYES

83, RUE DE LA SANTÉ

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen
Doyen honoraire

C. MAURAIN, **Professeur**, Physique du globe.

M. MOLLIARD.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Emile PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs honoraires

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD .. Botanique.
Léon BERTRAND .. Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT ... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH ... Physique théorique et physique céleste.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT ... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
G. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM ... Botanique.
A. GUILLIERMOND.. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.



E. PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.
H. MOUTON Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY Zoologie
A. DEBIERNE Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physiques mathém.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
LABROUSTE Physique du Globe.
FREUNDLER Chimie P. C. N.
PRENANT Zoologie
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences natur. (P.C.N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÈRES Mécanique des fluides.
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique Aéronautique.
HACKSPILL Chimie (P. C. N.).
M. CURIE Physique (P. C. N.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A Monsieur PAUL PASCAL

*Membre correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne*

Qui m'a accueilli dans son laboratoire avec la plus grande bienveillance et qui a dirigé pas à pas ces recherches, toujours m'encourageant et prodiguant ses précieux conseils.

Témoignage de profonde gratitude et de respectueux hommage de sa première élève turque.

ISTANBUL KIZ MUALLIM MEKTEBINE

ESKİ BİR MEZUNUN YETİSTİĞİ
MÜESSESEYE VE HOGALARINA
EN SAMİMİ HÖMETLERİLE.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur P. PASCAL, où j'ai trouvé, dans une atmosphère de camaraderie des plus cordiales, les plus grandes facilités pour mener à bien ce travail.

J'ai l'agréable devoir de remercier ici M. PRETTRE, assistant, et tous mes camarades, en particulier, MM. DELAVAUT, MINNE, PETIT, dont l'aide m'a été très utile en maintes circonstances.

J'adresse également mes vifs remerciements à M. Clément DUVAL, qui a bien voulu s'occuper de l'impression de cette thèse.

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DES ACIDES METAPHOSPHORIQUES
ET DE LEURS SELS

par Mme R. RÉCHID

INTRODUCTION

L'histoire des métaphosphates, qui commence par la découverte de l'acide métaphosphorique avec Graham, est un des chapitres particulièrement complexes de la chimie minérale. En effet, toute une série de substances d'aspect et de propriétés divers, contenant cependant toutes une molécule de P^2O^5 pour une molécule d'oxyde alcalin, avait attiré dès le début l'attention des chimistes qui s'efforcèrent d'élucider la question de la constitution moléculaire de ces différentes substances formant une famille de polymères.

Après beaucoup de tâtonnements, les expérimentateurs avaient fini par trouver diverses méthodes de préparation permettant d'isoler à l'état de pureté plusieurs polymères; mais ils n'étaient toujours pas de même avis quant au degré de condensation moléculaire des substances obtenues. La cause de ce désaccord provenait de ce que, parmi les polymères isolés, il existait des sels totalement insolubles auxquels les méthodes physico-chimiques devenaient inapplicables. Quant aux polymères solubles, comme le trimétaphosphate ou le « dimétaphosphate » de l'époque, la cryoscopie de leurs solutions aqueuses ne montrait que des poids moléculaires apparents, et de même ordre de grandeur à cause de leur forte ionisation. Seul, le « sel vitreux de Graham » révélait une condensation moléculaire plus élevée que les autres et un poids moléculaire de l'ordre de 400.

L'incertitude régnant sur la constitution de ces corps ne pouvant pas être levée par la cryoscopie, le seul critère des chimistes fut longtemps l'existence de sels doubles, et ils se crurent autorisés à en tirer argument pour classer les poly-

mères en « di » et « triméta » dans le cas des substances cristallisables, en « hexa » pour une espèce de la variété, tandis qu'un autre sel vitreux, préparé à partir de PO^4H^3 et des oxydes métalliques fondus au rouge, était considéré par Fleitmann comme un tétramétaphosphate. Quant à la constitution la plus simple, elle avait été attribuée au sel insoluble de Madrell, et la formule PO^3Na du monométaphosphate lui avait été réservée.

Heureusement, la mesure de la conductibilité moléculaire permit plus tard de rectifier quelques-unes de ces considérations, et, après les travaux de plusieurs chercheurs, comme Tamman, Wiesler, Warschauer, etc., seul le trimétaphosphate put conserver sa formule $(\text{PO}^3\text{Na})^3$ antérieurement donnée, tandis que le « diméta » de Fleitmann devenait le « tétra » et que les tétramétaphosphates du même auteur s'identifiaient avec le sel vitreux de Graham. Ce dernier fut classé par conséquent parmi les polymères hexavalents ; il faut cependant noter que la formule $(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6$ n'a jamais été vérifiée par les mesures de conductibilité.

Outre le sel vitreux, l'incertitude subsistait également sur la constitution du sel insoluble, que l'on continuait à considérer comme monométaphosphate, faute de moyen d'investigation.

La dernière mise au point du problème a été faite par M. Pascal, qui découvrit et étudia le vrai monométaphosphate soluble et démontra ainsi l'impossibilité de son assimilation à la variété insoluble ; il montra d'ailleurs la diversité des sels insolubles suivant qu'on les prépare à basse ou à haute température.

Outre cette rectification importante, M. Pascal a mis le premier en évidence la filiation qui existe entre les différents polymères, jusque-là sans liens apparents et préparés par des méthodes diverses. Il a déterminé également le domaine d'existence de chaque membre de la famille, depuis le sel insoluble de Madrell jusqu'à ceux de Kurrol, en passant par l'intermédiaire du tri, du tétra et du sel vitreux de Graham. Ainsi, chacun des polymères a pris une place bien déterminée dans une gamme de températures variant de 250° jusqu'au rouge, laissant toutefois en dehors le monométaphosphate, qui paraissait parcourir toute l'échelle des températures sans subir aucune transformation.

Quant à la constitution de l'acide métaphosphorique lui-même, nos connaissances sur ce point sont moins avancées que sur celles des métaphosphates. Quoiqu'on lui ait toujours attribué une structure moléculaire complexe (Fleitmann, Hennberg, Sabatier, etc.), en s'inspirant d'ailleurs de l'existence des polymétaphosphates connus, on n'a jamais pu en isoler de polymères bien définis. Cet acide, dont l'hydratation est un des rares exemples des transformations totales, a été souvent l'objet de plusieurs études minutieuses, aussi bien thermo-chimiques qu'analytiques, mais la complexité du problème est telle que, malgré l'abondance des mémoires sur ce sujet, il est difficile d'arriver à une conclusion, surtout en ce qui concerne sa constitution.

Dans ce travail, nous nous en tiendrons là en ce qui concerne la partie historique de la question. Il nous a paru en effet inutile de rappeler, même sommairement, les recherches nombreuses faites en zig-zag, dont la plupart des conclusions ont été souvent retouchées, et parfois même démenties par les données apportées ultérieurement. Nous nous sommes simplement contentés d'ajouter à la fin de ce mémoire une bibliographie concernant les principales recherches.

Néanmoins, avant de commencer notre exposé, nous avons cru nécessaire de résumer en un tableau schématique les métaphosphates les mieux connus, ainsi que leurs méthodes de préparation.

MÉTAPHOSPHATES DE SODIUM

INSOLUBLES

I. — Sel de Madrell

Chauffage à 250° de



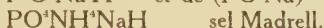
II. — Sels de Kurrol

Chauffage au rouge vif et refroidissement *lent* de $\text{PO}^{\text{+}}\text{NaH}^{\text{-}}$ et de tous les métaphosphates (excepté le mono).

SOLUBLES

I. — Sel vitreux de Graham

a) Fusion au rouge et refroidissement rapide de



b) Double décomposition entre un sulfure alcalin et des métaphosphates insolubles préparés au-dessus de 400° en partant de $\text{PO}^{\text{+}}\text{H}^{\text{-}}$ et d'un oxyde métallique.

II. — Tétramétaphosphate

a) Chauffage *au-dessous* de 400° de $\text{PO}^{\text{+}}\text{H}^{\text{-}}$ + oxyde d'un métal lourd, puis double décomposition avec le sulfure alcalin.

b) Chauffage du tri ou du sel de Graham entre 600° et 640°, puis refroidissement brusque.

III. — Trimétaphosphate

a) Chauffage à 300° pendant quelques heures d'un mélange de $\text{PO}^{\text{+}}\text{Na}^{\text{-}}\text{H}^{\text{+}} + \text{NO}^{\text{-}}\text{NH}^{\text{+}}$.

b) Chauffage entre 505°-600° du tétra, du sel vitreux et de Graham.

c) Chauffage au-dessous de 505° du sel de Madrell.

IV. — Monométaphosphate

Double décomposition entre $\text{C}^{\text{-}}\text{H}^{\text{+}}\text{ONa}$ et $(\text{PO}^{\text{-}}\text{C}^{\text{+}}\text{H}^{\text{-}})^{\text{+}}$.

PLAN DU TRAVAIL

Un aperçu, même très sommaire, des recherches précédemment faites, met en évidence le rôle capital joué par la température et la durée de chauffage dans toutes les préparations des métaphosphates.

Dans les recherches que nous avons entreprises, notre idée directrice fut donc d'étudier l'influence de ces deux facteurs sur différentes préparations et chercher ainsi la possibilité d'obtenir soit des acides métaphosphoriques de degré de condensation défini, soit de nouveaux sels.

Dans ce but, nos recherches furent divisées en trois parties :

1° Etude de la déshydratation de l'acide orthophosphorique ;

2° Etude de l'évolution des orthophosphates d'ammonium ;

3° Etude du produit de chauffage lent du mélange salin $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H} + \text{NO}^3 \text{NH}^4$.

Première partie

On trouve dans les traités généraux, à part quelques modes de formation, deux méthodes de préparation pour obtenir l'acide métaphosphorique vitreux :

1° La déshydratation de l'acide $\text{PO}^4 \text{H}^3$, au rouge ;

2° La calcination des orthophosphates d'ammonium.

Les acides préparés par ces deux procédés, moins purs par le deuxième, à cause de l'ammoniaque retenue, ont été toujours considérés comme des produits condensés, mais la question du degré de condensation, malgré la formule hexacondensée proposée par Fleitmann pour l'acide vitreux, n'a jamais été résolue.

Pour éclaircir le problème, Tanatar avait tenté plus tard de préparer des éthers-sels dont il comptait déterminer la den-

sité de vapeur afin d'en tirer des renseignements sur le degré de polymérisation des acides correspondants. Malheureusement, les préparations de ces éthers ne furent pas possibles. Holt et Myers (*J. Ch. Soc.*, **99**, 384, 1911) tentèrent ensuite de résoudre la question en faisant la cryoscopie des solutions aqueuses des sels alcalins obtenus par saturation directe des acides, et ils crurent même avoir caractérisé par ce moyen trois polymères de formules : $(\text{PO}^3\text{H})^3$, $(\text{PO}^3\text{H})^2$ et $(\text{PO}^3\text{H})^1$, en chauffant plus ou moins longtemps au rouge l'acide orthophosphorique. Ces expérimentations avaient cependant oublié de tenir compte dans leurs calculs de l'ionisation de ces sels, et, par conséquent, les poids moléculaires apparents observés ne confirmaient pas en réalité le degré de polymérisation qu'ils avaient attribué à ces acides ; le problème restait encore à résoudre.

Pour orienter mes recherches dans ce sujet délicat et exploré déjà maintes fois, j'ai largement profité des études récemment faites par M. Pascal sur l'évolution thermique de l'orthophosphate monosodique.

Je me suis donc proposé de chercher si l'acide orthophosphorique et les orthophosphates d'ammonium se polymérisaient de la même façon que le sel de sodium, et j'ai été ainsi amenée à suivre l'évolution de ces substances dans une échelle de températures située entre 218° et 600° et même au-dessus, pour diverses durées de chauffage.

En partant de PO^3H^2 , nous avons pu ainsi isoler deux acides métaphosphoriques qui n'ont pas été signalés jusqu'ici : un acide dimétaphosphorique sirupeux et un acide insoluble sous forme d'une poudre blanche cristalline qui se forme à basse température.

Nos expériences nous ont montré, d'autre part, que l'évolution des orthophosphates d'ammonium était différente de celles de PO^3NaH^2 et de PO^3H^2 , et, en étudiant leurs produits de condensation, nous avons pu déterminer la zone thermique de la formation de quelques polymères.

Quant à l'étude du mélange $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H} + \text{NO}^3\text{NH}^4$, nous avons réussi à préparer par ce moyen un hexamétaphosphate de sodium cristallin totalement différent du sel vitreux de Graham, que l'on continuait à considérer jusqu'ici comme un sel dérivé d'un hexa-acide, malgré l'insuffisance des données expérimentales.

Pour suivre l'évolution de la constitution des acides et reconnaître leur degré de polymérisation, après les avoir saturés par une solution alcaline étendue contenant les quantités calculées de la base, nous avons mesuré la conductibilité moléculaire des sels ainsi obtenus.

On sait qu'il existe une règle empirique, due à Ostwald-Walden, dont l'application aux métaphosphates avait déjà permis à Wiesler et à Warschauer de caractériser une série de tri et de tétramétaphosphates et d'élucider les indéterminations qui régnaient à l'époque sur la constitution de ces substances.

Cette règle se déduit de la relation

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 n_2 C_v$$

où μ est la conductibilité équivalente, n_1 la valence de l'acide, n_2 celle de la base et C_v une constante indépendante de la nature du sel, dépendant seulement de la dilution et de la température.

Pour une forte dissociation et pour une dilution donnée, l'égalité précédente peut s'écrire :

$$\mu_{\infty} - \mu_v = C_v n_1 n_2 \quad \text{ou} \quad \Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = C_v n_1 n_2.$$

D'où, pour un sel d'un métal monovalent :

$$n_2 = 1 \quad \text{et} \quad n_1 = \frac{C_v}{\Delta}.$$

La valeur de C_v , déterminée expérimentalement, à 25°, est voisine de 10, de sorte que le coefficient de valence de l'anion est donné, de façon approchée, par le quotient :

$$\frac{\Delta}{10} = n_1.$$

Pour les sels alcalins des monoacides, n_1 est voisin de 1; pour ceux des triacides, voisin de 3; etc...

La règle est vérifiée jusqu'aux pentaacides.

Déshydratation de l'acide orthophosphorique

Sous l'impression que la préparation des métaphosphates à température élevée avait pour résultat des produits condensés, des substances vitreuses complexes et mal définies, nous avons cherché à obtenir des acides métaphosphoriques aux températures aussi basses que possible. D'après les données classiques, il ne fallait pas cependant descendre au-dessous de 210° , sous peine de n'avoir qu'un mélange de PO^4H^2 et $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^1$; nous avons donc commencé nos préparations à des zones de températures immédiatement supérieures à cette limite.

Nous avons réalisé des températures constantes en utilisant des jackets thermostatiques contenant du naphthalène (218°), du monobromo-naphthalène (280°), du benzoate de benzyle (320°) et du mercure (355°). En introduisant dans ces thermostats des tubes à essais en pyrex renfermant quelques grammes d'acide orthophosphorique, nous avons observé un changement d'aspect de la matière première qui s'accroissait en prolongeant le chauffage.

Résultats du chauffage

Lorsque l'on porte à 218° quelques cm^3 d'acide orthophosphorique sirupeux ($d = 1,7$), on observe, sous l'action d'un chauffage prolongé, la transformation lente de la matière claire et visqueuse en une masse opaque et blanche.

Pendant les premières heures du chauffage, après une ébullition intense de courte durée qui est accompagnée de départ d'eau, la masse garde toute sa transparence et son état sirupeux. Mais, à la longue, on voit apparaître sur les parois du tube et au sein du liquide de petites taches blanches qui finissent par envahir lentement toute la masse visqueuse.

La même transformation s'observe, mais avec plus de rapidité, lorsque l'on maintient l'acide phosphorique à 280° , à 320° et à 355° . A ces températures, la masse perd sa transparence d'autant plus vite que la température est plus élevée.

Ainsi, par cm^3 d'acide phosphorique, il faut environ 20 heures de chauffage à 218° , plus de quelques heures à 280° , tandis qu'une heure à 320° et moins d'une demi-heure à 355° suffisent pour faire apparaître les premières traces blanches.

Etude de la substance

En reprenant le contenu du tube par l'eau, la portion sirupeuse encore non transformée se dissout avec un fort dégagement de chaleur, tandis qu'une grande partie de la masse reste insoluble; on la sépare, on la lave plusieurs fois à l'eau, à l'acétone, et on sèche à l'air libre.

C'est une poudre blanche, micro-cristalline, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'acétone et même dans l'acide azotique étendu et à chaud. On peut la dissoudre facilement en la faisant bouillir dans la soude diluée; on obtient alors une solution possédant les caractères analytiques du pyrophosphate acide de sodium.

C'est un corps infusible qui colore la flamme en jaune paille. Nous l'avons chauffé pendant des temps variables à toutes les températures, depuis 400° jusqu'à 1.100° ; il n'a pas paru sensible à l'action de la chaleur et ne s'est jamais transformé en un verre.

Les caractères que nous venons de citer : aspect cristallin, infusibilité, insolubilité, sont communs à toutes les substances que nous avons obtenues en chauffant l'acide phosphorique plus ou moins longtemps à 218° , 280° , 320° et 355° .

A cause de leur insolubilité, l'identité de constitution de ces substances ne pouvant pas être vérifiée par des moyens physico-chimiques, nous avons eu recours à leur analyse spectrale par les rayons X. Tous les échantillons nous ont fourni des spectres de diffraction bien déterminés et rigoureusement pareils qui attestent la cristallisation parfaite et l'identité structurale des diverses préparations.

Analyse quantitative

Ce produit de chauffage de PO^4H^3 à basse température est-il un des polymères des acides métaphosphoriques ou une forme condensée de $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$, dont la pluralité a été également signalée ? Une simple détermination de P^2O^5 , dont le pourcentage est suffisamment différent pour les deux acides, nous a permis de répondre à cette question.

Dosage de P^2O^5 . — Après avoir solubilisé la substance dans Na OH par une ébullition de courte durée, on achève sa transformation en acide orthophosphorique en la faisant bouillir

quelques heures en présence de $\text{NO}^3 \text{H}$. La solution ainsi obtenue est précipitée ensuite par le procédé classique à l'état de $\text{PO}^4 \text{NH}^4 \text{Mg}$ que l'on calcine.

Nous avons cependant préféré précipiter la solution d'abord par le réactif molybdique, afin de nous assurer que le composé ne contenait aucune trace de silice provenant d'une attaque éventuelle du tube à essais par le chauffage prolongé de $\text{PO}^4 \text{H}^3$.

Résultat de l'analyse. — Nous avons fait bouillir 0 g. 6784 de substance pour transformer en orthophosphate, amené la solution à 250 cm^3 et en avons prélevé 50 cm^3 pour chaque dosage.

La liqueur traitée d'abord par le réactif molybdique donne un précipité entièrement soluble dans l'ammoniaque qui, reprécipité à l'état de $\text{PO}^4 \text{NH}^4 \text{Mg}$ et calciné, nous a fourni pour les trois dosages les poids suivants :

1° 0 g. 1850 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 = 0 \text{ g. } 1184 \text{ P}^2\text{O}^5$, soit **87.41** % P^2O^5 .

2° 0 g. 1880 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 = 0 \text{ g. } 1202 \text{ P}^2\text{O}^5$, soit **88.44** % P^2O^5 .

3° 0 g. 1850 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 = 0 \text{ g. } 1184 \text{ P}^2\text{O}^5$, soit **87.41** % P^2O^5 .

Si l'on compare les proportions de P^2O^5 ainsi trouvées avec celles calculées pour $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ (79,76 %) et pour PO^5H (88,75 %), on peut conclure que c'est bien un acide métaphosphorique. Contrairement aux formes vitreuses décrites jusqu'ici, c'est un polymère cristallisé, fait à basse température, résistant au chauffage même aux températures élevées. Quant à sa constitution, étant en présence d'un composé totalement insoluble, d'un corps mort-né, comparable au sel de Madrell, il nous a paru téméraire de formuler, sans aucune preuve expérimentale, une opinion quelconque sur sa structure probable.

Acide dimétaphosphorique

Après avoir isolé l'acide insoluble que nous venons de décrire, nous nous sommes tout naturellement demandé si cette substance était le produit de transformation directe de PO^4H^3 ou le résultat de l'évolution d'un acide qui le précède. Nous avons été ainsi amenée à étudier la partie sirupeuse qui accompagne l'acide insoluble dont nous avons déjà remarqué le fort dégagement de chaleur lors de sa reprise par l'eau.

Cette substance sirupeuse, dissoute dans l'eau glacée pour empêcher toute hydratation et immédiatement saturée par la soude diluée (0,5 N) en présence de l'héliantine, montre les caractères d'un métaphosphate :

NO^3Ag : précipité blanc (absence de $\text{PO}^4\text{H}^2\text{Na}$).

$[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]\text{Cl}^3$: rien (absence de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4$).

$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Zn}$: précipité blanc soluble dans un excès de solution et dans l'acide acétique (absence de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{H}^2$).

L'addition d'alcool à cette solution donne un précipité formé de globules huileux qui se rassemblent en quelques heures au fond du vase sous forme d'une couche transparente et sirupeuse; séparée de la partie surnageante, lavée à l'alcool et laissée à l'air libre, cette matière visqueuse finit par se cristalliser au bout de quelques jours.

ETUDE DE LA SUBSTANCE

I. — Dosage de H^2O

En déterminant la proportion d'eau que contient le composé huileux et sa forme cristallisée, on constate l'identité de cette proportion. Ainsi, la substance obtenue par saturation de PO^4H^3 chauffé une heure à 325° et précipité par l'alcool renferme dans ses deux formes des quantités d'eau qui sont les suivantes :

1° 0 g. 4460 de substance huileuse perdent au rouge 0 g. 1694 de H^2O , soit **38,10** %.

2° 0 g. 3254 de substance cristallisée perdent au rouge 0 g. 1210 de H^2O , soit **38,09** %.

II. — Dosage de P^2O^5

1° 0 g. 2390 de substance cristallisée contenant **38,09** % de H^2O donnent 0 g. 166 de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 = 0$ g. 1062 de P^2O^5 , soit **44,43** %.

2° 0 g. 3111 de substance huileuse contenant **38,10** % de

H²O donnent 0 g. 2080 de P²O⁵Mg² + 0 g. 1330 de P²O⁵, soit **43.10 %**.

Calculé pour (PO ³ Na) ²ⁿ . 7nH ² O		Trouvé	
H ² O	38,18	38,10	38,09
P ² O ⁵	43,03	44,43	43,10
Na ² O	18,79	»	»
100,00			

Nous avons constaté en outre que par abandon dans le dessiccateur, l'eau de cristallisation de la substance diminue, sans que son aspect cristallin ne change. Voici les résultats du dosage de deux échantillons cristallins après un séjour de 24 heures dans le dessiccateur :

1° 0 g. 511 de substance perdent au rouge 0 g. 117 de H²O, soit **22.89 %**.

2° 0 g. 2390 de substance perdent au rouge 0 g. 051 de H²O, soit **21.34 %**.

[Calculé pour (PO³Na)²ⁿ. 3nH²O, **20.99 %**.]

Mesure de la conductibilité

Ayant constaté la variabilité de proportion de l'eau de ces substances hydratées, soit à l'état huileux, soit à l'état cristallin, toutes nos mesures de conductibilité ont été précédées par

un dosage d'eau et la solution $\frac{N}{32}$ a été préparée pour 3 g. 1875

de métaphosphate anhydre au litre, en tenant compte du pourcentage d'eau trouvé.

Pour chaque mesure, nous avons utilisé 100 cm³ de solu-

tion $\frac{N}{32}$ et déterminé sa conductibilité, ainsi que celle des solu-

tions provenant de cinq dilutions successives de la liqueur primitive, jusqu'à $\frac{N}{1024}$. La méthode employée est celle bien connue du pont de Kohlrausch.

RESULTATS DES MESURES

I. — Substance huileuse contenant 38,10 % de H^2O $t = 20^\circ$

ν	%	λ	
—	—	—	
32	0,00229	73,3	
64	0,001279	81,8	
128	0,000670	85,8	$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32}$
256	0,000352	90,0	$= 94,2 - 73,3$
512	0,000183	93,0	$= 20,9$
1024	0,000092	94,2	

II. — Substance cristallisée contenant 38,09 % de H^2O $t = 20^\circ$

ν	%	λ	
—	—	—	
32	0,00230	73,6	
64	0,00129	82,5	$\Delta = 94,2 - 73,6$
128	0,00068	87,0	$= 20,6$
256	0,000351	89,8	
512	0,000180	92,2	
1024	0,000092	94,2	

III. — Substance cristallisée contenant 21,34 % de H^2O $t = 20^\circ$

ν	%	λ	
—	—	—	
32	0,002245	71,8	
64	0,001224	78,4	
128	0,000655	83,8	$\Delta = 92,1 - 71,8$
256	0,000339	86,8	$= 20,3$
512	0,000177	90,0	
1024	0,000090	92,1	

En appliquant la règle d'Ostwald-Walden à ces mesures, on trouve pour le degré de polymérisation de l'anion du sel $n = \frac{20}{10} = 2$, et on peut attribuer à la substance cristallisée la formule $(\text{PO}_3)^2\text{Na}^+ \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; il faut noter cependant que nous avons constaté une fois une autre proportion en eau, se rapprochant d'un autre hydrate qui cristalliserait avec trois molécules H_2O .

Mesures cryoscopiques

Le dimétaphosphate de sodium obtenu étant insoluble dans des solvants non ionisants tels que benzène, éther et chloroforme, etc., nous avons déterminé son poids moléculaire apparent en faisant la cryoscopie de ses solutions aqueuses. Voici les résultats obtenus :

	p pour 100 g. Solvant	$\Delta\Theta$	$\frac{\Delta\Theta}{p}$	M	Moyenne
Subs. crist.	0,319	0,080	0,2508	74	76
	0,638	0,155	0,2431	76	
Subst. huileuse	0,319	0,080	0,2508	74	76
	0,638	0,155	0,2431	76	

On voit que les poids moléculaires observés sont faibles, indiquant ainsi une ionisation avancée du dimétaphosphate de sodium. Celui-ci devrait nous donner, pour une dissociation complète, un poids moléculaire apparent : $\frac{2 \times 102}{3} = 68$, au lieu de 74 observé; d'où nous pouvons calculer son coefficient d'ionisation α , qui est égal à $\frac{68}{74} = 0,92$.

On trouve cependant pour α une valeur notablement différente en appliquant la formule $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$. En appliquant Λ_∞ par 72 et Λ_∞ par 92, on obtient pour la même dilution $\frac{N}{32} = 0$ g. 319 dans 100.

$$\alpha = \frac{72}{92} = 0,79.$$

Plus loin, l'étude de l'hexamétaphosphate de sodium cristallin nous donnera encore un autre exemple dans lequel l'écart de la valeur de α calculée par les deux formules est encore plus accentué que celui du dimétaphosphate de sodium.

La cause de ce désaccord peut être attribuée à l'augmentation de la charge de l'anion, qui modifie dans beaucoup de cas, comme le montre la nouvelle théorie des électrolytes, les simples règles tirées de l'ancienne théorie des ions.

ACTION DE LA CHALEUR

Sous l'influence de la chaleur, le dimétaphosphate de sodium se comporte comme le pyrophosphate acide de sodium, avec lequel il présente d'ailleurs les plus grandes analogies. Chauffé à 280° , il se transforme en sel insoluble de Madrell, lequel donne, par prolongement de chauffage ou par élévation de température, le trimétaphosphate, dont la fusion engendre le sel vitreux de Graham. Porté directement au rouge, le dimétaphosphate de sodium se transforme en un verre possédant toutes les propriétés du sel de Graham, en particulier celle de coaguler l'albumine d'œuf.

STABILITE DU SEL EN SOLUTION

Le dimétaphosphate de sodium s'hydrolyse très vite en solution; il montre alors les caractères analytiques du pyrophosphate acide, duquel il se distingue par la solubilité de son sel de zinc dans un excès de métaphosphate et dans l'acide acétique. Le dimétaphosphate, acide à la phénolphthaléine comme $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Na}^2$, ne donne pas non plus, comme ce dernier, un précipité soyeux avec $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]\text{Cl}^3$, après l'addition de NaOH diluée.

Pourtant, les solutions de $(\text{PO}^3)^2\text{Na}^2$, âgées même de quelques heures, donnent avec $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Zn}$ un précipité qui ne se dissout que partiellement dans un excès de métaphosphate et dans l'acide acétique, et le réactif lutécobaltique décèle aussi la formation du pyrophosphate. Il nous est même arrivé parfois de constater l'existence de $\text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{H}^2$ dans les cristaux de dimétaphosphate, lorsque l'huile précipitée par l'alcool était laissée quelque temps en contact avec la solution surnageante. Il en résulte que le dimétaphosphate de sodium s'hydrate en

fixant d'abord une molécule d'eau, et le pyrophosphate acide de sodium se transforme ensuite en PO^4NaH^2 par fixation d'une nouvelle molécule de H^2O . Ces observations nous autorisent à croire que l'hydratation des métaphosphates ne s'accomplit pas toujours en une seule étape, et ce problème, sur lequel on rencontre tant de conclusions contradictoires, doit être repris et étudié dans le cas de chaque polymère.

Etude de l'acide dimétaphosphorique

Cet acide sirupeux, dont l'étude du sel de Na nous a conduit à le considérer comme étant bimoléculaire, s'obtient en maintenant l'acide phosphorique à 320° jusqu'à l'apparition de la forme insoluble (en moyenne, 1 heure de chauffage par cm^3 de PO^4H^3). Il s'hydrate beaucoup plus facilement que son sel de sodium et ne se laisse guère étudier à cause de la rapidité de sa transformation en $\text{P}^2\text{O}^5\text{H}^1$. C'est là qu'il faut chercher d'ailleurs, en plus de son état sirupeux, la raison de sa méconnaissance et de sa confusion avec ce dernier. Nous avons vu qu'en effet, le produit commercial portant l'étiquette d'acide pyrophosphorique pur contient en grande partie de l'acide dimétaphosphorique; dissous et saturé dans l'eau glacée, il fournit par l'addition d'alcool une huile qui s'identifie avec celle que nous avons décrite précédemment comme dimétaphosphate.

L'hydratation de l'acide dimétaphosphorique étant cependant moins rapide pour les solutions étendues, après l'avoir dissous dans l'eau glacée, nous avons déterminé sa conductibilité, ainsi que son abaissement cryoscopique.

Mesure de la conductibilité

N
— = 0 g. 25 $(\text{PO}^3\text{H})^2$ dans 100 cm^3 d'eau.
32

$t^\circ = 18^\circ$

v	κ	λ
32	0,00550	176,7
64	0,00312	199,7
128	0,00172	225,6
256	0,00100	256,0
512	0,00053	271,4
1024	0,000275	280,0

$$\Delta = 280 - 176,7 = 113,3.$$

Mesure cryoscopique

$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{\Delta\Theta}{\text{—}}$	$\frac{\Delta\Theta/p}{\text{—}}$	$\frac{M}{\text{—}}$
0,25	0,07	0,280	66

M calculé pour une dissociation totale :

$$\frac{2 \times 80}{3} = 53,3.$$

d'où le coefficient d'ionisation $\alpha = \frac{53}{66} = 0,80$, en admettant

que l'acide n'a pas été hydraté pendant la mesure.

ACTION DE LA CHALEUR

L'acide dimétaphosphorique chauffé au-dessous de 400° se transforme en la variété insoluble, cristallisée, que nous avons décrite; porté à 400°, tout en donnant en quelques minutes une proportion importante d'insoluble, la masse restée sirupeuse commence à fumer légèrement et suit une évolution lente dont la marche peut être accélérée par l'élévation de la température.

Les produits finaux de ces chauffages sont des verres pareils à ceux que l'on obtient en chauffant directement PO^4H^3 à des températures que nous étudierons plus loin. Il faut cependant noter que les acides vitreux provenant de $(\text{PO}^3\text{H})^2$ ne sont jamais transparents, par suite de l'existence de la forme insoluble qui se forme toujours lorsque l'on chauffe l'acide dimétaphosphorique à n'importe quelle température; tandis que sans un chauffage préalable au-dessous de 400°, l'acide phosphorique porté directement dans la même zone de température donne des acides métaphosphoriques d'aspect vitreux et parfaitement transparents, ayant l'aspect sous lequel ils étaient connus jusqu'ici.

Etude des vapeurs de l'acide métaphosphorique

Tilden et Burnett (*J. Ch. Soc.*, **69**, 154, 1896) avaient trouvé que la densité de vapeur de l'acide métaphosphorique, prise

au rouge vif, correspondait à la formule $P^2O^6H^2$. Ayant caractérisé comme l'acide dimétaphosphorique la première étape de déshydratation de PO^4H^3 à basse température, il nous a fallu étudier également ces vapeurs, afin de voir s'il s'agissait du même polymère. Pour cela, les vapeurs émises par PO^4H^3 maintenu à 750° ont été entraînées par un courant d'air, soit dans une solution glacée de NaOH diluée, d'où nous avons séparé une matière huileuse par addition d'alcool, soit dans un tube sec en U refroidi énergiquement, où elles se sont condensées sous forme d'un acide sirupeux.

L'étude de ces substances paraît confirmer leur identité avec $(PO^3H)^2$ et $(PO^3Na)^2$, préparés à basse température. En effet, l'acide sirupeux provenant de la condensation des vapeurs évolue de la même manière que l'acide dimétaphosphorique : chauffé au-dessous de 400° , il se transforme en acide insoluble; porté aux températures plus élevées, il donne un verre contenant également de l'insoluble; il est en outre très facilement hydrolysable et donne l'acide pyrophosphorique. Quant à l'huile séparée, elle se comporte exactement comme celle obtenue à partir de PO^4H^3 chauffé à 325° ; elle cristallise à la longue, se transforme en solution en $P^2O^7Na^2H^2$, et enfin, sous l'action de la chaleur, elle évolue de la même façon que le dimétaphosphate de sodium. Voici en outre quelques résultats de leurs études quantitatives.

Dosage de H^2O :

0 g. 3706 de substance huileuse perdent au rouge 0 g. 1566, soit **42.25 %** de H^2O .

Même huile cristallisée au bout de trois jours :

0 g. 4486 de substance cristallisée perdent au rouge 0 g. 1677, soit **37.36 %** de H^2O .

Mesures cryoscopiques

1° De l'acide :

p	Δt	$\Delta \Theta/p$	M
0,6424	0,19	0,295	61

2° Du sel cristallisé :

0,6380	0,150	0,235	79
--------	-------	-------	----

Mesures de la conductibilité

1° De l'acide :

v	κ	λ
32	0,00500	160,0
64	0,00299	191,3
128	0,00162	207,1
256	0,000887	227,0
512	0,000482	246,8
1024	0,000262	268,3

$$\Delta = 268,3 - 160 = 108,3.$$

2° Du sel :

v	κ	λ
32	0,00225	72,0
64	0,00122	78,0
128	0,000655	83,8
256	0,000344	88,0
512	0,000177	90,6
1024	0,000091	93,2

$$\Delta = 93,2 - 72 = 21,2.$$

Nous nous sommes également demandé quel était le métaphosphate obtenu en dissolvant l'anhydride P^2O^5 dans l'eau

glacée. Nous avons préparé une solution $\frac{N}{32}$, contenant, dans

100 cm³ d'eau, 0 g. 2219 de P^2O^5 pur du commerce, en présence de NaOH calculée. Nous avons constaté que toute la masse d'anhydride phosphorique ne se dissolvait pas; la solution paraissait trouble et contenait une fraction gélatineuse insoluble. Ceci tenait sans doute à l'hétérogénéité du produit commercial.

Cette solution présente pourtant les caractères analytiques du dimétaphosphate; sa conductibilité, inférieure en valeur absolue à celle du diméta, donne cependant le même Δ que le dimétaphosphate :

$$t = 20^{\circ}$$

ν	α	λ
32	0,00172	55,0
64	0,000982	62,8
128	0,000529	67,7
256	0,000275	70,2
512	0,000144	73,7
1024	0,000075	76,8

$$\Delta = 76,8 - 55 = 21,8.$$

DÉSHYDRATATION DE L'ACIDE $\text{PO}'\text{H}^3$ AU-DESSUS DE 400°

Nous avons complété l'étude des acides polymétaphosphoriques en faisant une série de mesures de la conductibilité des substances préparées entre 400° - 650° .

Pour préparer les différents acides, quelques grammes d'acide orthophosphorique ont été chauffés, pendant un temps déterminé, dans un four électrique à résistance de platine, dont la température pouvait être réglée à 5° près. Les masses chaudes, retirées du four, étaient rapidement refroidies en les faisant couler sur une soucoupe en porcelaine, et les mesures de la conductibilité faites aussitôt après leur dissolution.

Comme la règle d'Ostwald-Walden ne s'applique pas aux acides, mais aux sels, nous avons suivi de préférence la variation de la conductibilité de ces derniers, en y ajoutant toutefois, à titre de renseignement, la conductibilité de quelques acides, et nous avons complété nos expériences par des mesures cryoscopiques.

*Conductibilité des sels de sodium
des différents acides métaphosphoriques*

Durée et température de préparation des acides

ν	420°-1/2 h. Sirupeux	420°-1 h. Visqueux	420°-4 h. Vitreux hygroscopique	420°-16 h. Vitreux hygroscopique	420°-45 h. Vitreux dur, décrépité
32	70,4	72,5	66,3	51,1	22,6
64	78,1	80,0	75,0	58,1	27,2
128	81,2	84,7	80,8	61,2	28,0
256	83,5	86,7	82,0	67,0	30,0
512	87,4	88,9	84,1	70,0	31,0
1024	88,9	92,0	86,4	71,7	31,5
Δ	18,5	19,5	20,1	20,6	8,9

ν	470°-10 m. Sirupeux	470°-16 h. Vitreux décrépité légèrement	500°-1/4 h. Sirupeux	500°-1/2 h. Sirupeux
32	69,1	32,6	75,2	76,3
64	76,0	35,2	81,9	66,5
128	80,0	40,9	87,0	80,0
256	82,7	41,2	91,4	87,8
512	84,9	42,5	93,9	92,6
1024	88,1	43,5	96,3	97,0
Δ	19,0	10,9	21,1	30,5

ν	500°-1 h. Visqueux	500°-2 h. Vitr. hydr.	500°-4 h. Vitr. hydr.	500°-8 h. Vitr. dur, dif. sol.
32	65,2	55,0	55,0	48,8
64	70,4	62,8	58,8	43,8
128	78,2	67,7	60,7	54,0
256	82,7	70,2	61,2	56,5
512	86,0	73,0	64,5	64,3
1024	88,0	76,4	66,1	70,0
Δ	22,8	21,4	11,1	26,2

<i>v</i>	Durée et température de préparation des acides		
	500°-16 h. Vitreux diff. sol. décrépité	600°-1/2 h. Vit. hydr.	650°-1/4 h. Vit. hydr.
32	28,5	38,4	37,4
64	30,3	43,9	42,4
128	30,8	46,5	43,9
256	31,7	50,2	46,6
512	31,5	52,8	49,0
1024	32,0	54,2	51,0
Δ	3,5	15,8	13,6

Conductibilité de quelques acides métaphosphoriques

	Durée et température de préparation des acides		
	560°-4 h.	580°-1/2 h.	620°-2 h.
32	147,2	141,3	135,4
64	160,5	142,9	152,9
128	169,9	152,0	163,8
256	176,3	165,5	172,5
512	183,3	175,0	182,0
1024	188,0	181,3	178,0
Δ	41,8	40,0	52,6

MESURES CRYOSCOPIQUES

1° Des acides

Températ. l°	Durée en heures	<i>p</i> pour 100	$\Delta(-)$	$\Theta\Delta/p$	<i>M</i>
430°	40	0,956	0,060	0,0627	295
580°	1/2	0,809	0,070	0,0865	214
580°	15	0,878	0,060	0,0683	269
560°	1	1,275	0,124	0,0972	190
560°	4	0,6632	0,057	0,0859	215

2° Des sels de sodium

580°	1/2	0,319	0,0275	0,0826	215
580°	15	0,319	0,023	0,0721	256
620°	2	0,319	0,027	0,0846	218
620°	4	0,319	0,0165	0,0523	358

Conclusions

En combinant les résultats des mesures précédentes avec nos observations qualitatives, on peut arriver aux conclusions suivantes :

1° La première étape de déshydratation de l'acide PO^+H^3 , au-dessus de 400° , est encore $(\text{PO}^3\text{H})^2$; mais, en prolongeant le chauffage, il ne se transforme pas d'abord en acide insoluble cristallin, comme cela se fait entre 218° - 355° . Dès 400° , tout en se volatilissant lentement, la majeure partie de l'acide dimétaphosphorique évolue vers des formes plus condensées, et cette évolution est d'autant plus accélérée que la température est plus élevée; par exemple, pour que l'acide préparé devienne vitreux par refroidissement, il faut 4 heures de chauffage à 400° , 2 heures à 500° , 1/2 heure à 580° , et 10 minutes seulement à 650° .

2° Les propriétés des acides vitreux dépendent également de la durée et de la température de leurs préparations. En les chauffant à des températures de plus en plus élevées et pendant des temps croissants, on obtient des acides de moins en moins solubles et des sels de moins en moins conducteurs.

3° Sans que l'on puisse remarquer une température de transition entre deux acides vitreux de propriétés différentes, on peut cependant caractériser en gros trois variétés qui apparaissent successivement : d'abord l'acide vitreux, facilement soluble, qui se transforme, sous l'action prolongée de la chaleur, en un verre dur dont la dissolution est un phénomène curieux; dès que l'on met une parcelle de ce verre dans l'eau, il décrépite fortement, lance dans tous les sens des projections gélatineuses qui gonflent dans l'eau et finissent par s'y dissoudre lentement. Toutes les propriétés des solutions de ces acides et de leurs sels sont variables d'un moment à l'autre : les valeurs de la conductibilité, ainsi que celles des abaissements cryoscopiques changent; elles augmentent en général, indiquant ainsi une dépolymérisation de ces sub-

stances compliquées. En continuant à chauffer cette variété vitreuse, ses propriétés caractéristiques disparaissent peu à peu, on obtient des acides qui décrépitent de moins en moins énergiquement dans l'eau, et, finalement, un verre extrêmement peu soluble et silencieux.

Tous ces verres, chauffés plus ou moins longtemps à 400°-600°, finissent par se transformer en une poudre blanche insoluble, identique à l'acide que l'on obtient à 218°-355°.

Pour observer cette transformation, il ne faut pas dépasser 600°. En effet, au delà de cette température, toute la masse se volatilise en peu de temps. Il faut aussi noter que l'acide insoluble obtenu à ces températures ne se forme pas comme un produit de condensation de l'acide dimétaphosphorique, mais il se montre plutôt comme un terme de démolition des **acides vitreux complexes**.

En somme, on voit que nos observations sur la déshydratation de l'acide $\text{PO}'\text{H}^3$ au-dessus de 400° sont parallèles à celles de Myers et Holt (*loc. cit.*) faites au rouge, avec ce petit détail en plus : tous ces changements peuvent se produire à des températures plus basses en augmentant la durée de chauffe; ainsi, par exemple, quelques heures de chauffage au rouge équivalent à celui des 40 heures à 400°.

Quant à la constitution de ces différents acides vitreux, la faible conductibilité de leurs sels, ainsi que les changements rapides de leurs caractères en solution, ne nous autorisent pas à les considérer comme des polymères de constitution définie. Ce sont des substances d'agrégats moléculaires de plus en plus condensés dont l'étude doit se rattacher à la chimie des colloïdes, comme l'avait remarqué la première fois Graham, et affirmé récemment M. Pascal.

Nous terminons la première partie de ce travail en résumant les principaux résultats auxquels nous sommes arrivés :

La déshydratation de l'acide $\text{PO}'\text{H}^3$ à basse température (218°-355°) donne d'abord l'acide dimétaphosphorique sirupeux, lequel, en prolongeant le chauffage, se transforme en un **acide insoluble micro-cristallin**.

Au-dessus de 400°, l'acide dimétaphosphorique, tout en se volatilisant d'une part, se condense d'autre part d'une façon continue en prolongeant le chauffage; il engendre des acides vitreux de constitutions complexes et de propriétés essentiellement variables avec la durée et la température de préparation. Parmi ces verres, il y a des variétés qui donnent des

solutions colloïdales évoluant vers des formes moins condensées.

Les vapeurs de tous les acides métaphosphoriques sont bimoléculaires, et, en les condensant, on obtient l'acide dimétaphosphorique sirupeux.

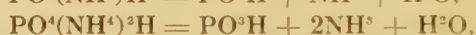
Parmi tous ces acides, seul l'acide diméta donne par saturation un sel défini qui cristallise.

Les acides tels que $(\text{PO}^3\text{H})^3$, $(\text{PO}^3\text{H})^4$, $(\text{PO}^3\text{H})^6$, dont les sels sont connus par d'autres méthodes de préparation, ne semblent pas se former en déshydratant l'acide PO^4H^2 à toute échelle de températures.

Deuxième partie

ETUDE DE L'EVOLUTION DES ORTHOPHOSPHATES D'AMMONIUM

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposé de suivre l'évolution des orthophosphates d'ammonium en fonction de la durée et de la température de chauffage, et de voir si les acides métaphosphoriques, produits suivant les réactions :



sont les mêmes que ceux que l'on obtient, dans les mêmes conditions de préparation, à partir d'acide orthophosphorique.

Quelques essais préliminaires nous ayant montré, comme on pouvait s'y attendre d'ailleurs, l'indifférence de l'emploi de $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$, ou celui de $\text{PO}^4(\text{NH}^4)\text{H}^2$, nous avons utilisé comme matière première le sel mono-ammonique. Nous l'avons chauffé à des températures différentes pendant des temps variés, et déterminé d'abord la teneur de l'ammoniaque retenue, dont le départ a toujours été signalé comme difficile, et ensuite la constitution des composés obtenus.

Les résultats de nos dosages d'Am sont les suivants :

t°	Durée de chauffe	Am %	Calculé pour	
			PO^3NH^4	$\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}^2$
218°	3 h.	13,76	17,53	14,78 %
218°	40 h.	13,20		
218°	68 h.	12,90		
280°	1 h.	12,90		
280°	4 h.	12,19		
280°	15 h.	10,60		
325°	1 h.	11,85		
355°	1 h.	11,32		
420°	1 h.	9,19		
420°	3 h.	7,62		
580°	1 h.	4,33		
650°	1/4 h.	4,31		
750°	1/4 h.	0		
800°	5 min.	0		

Etude de la constitution

Comme le montrent les dosages précédents, les masses préparées à basse température sont riches en ammoniacque, mais la teneur se trouve cependant inférieure à la quantité calculée pour un métaphosphate d'ammonium, et les sels ainsi préparés contiennent toujours de l'acide libre, dont la proportion augmente avec la durée et la température du chauffage.

Les observations et les conclusions de quelques auteurs, comme Tamman, Fleitmann et Knorre, qui avaient préparé des métaphosphates d'ammonium en chauffant le sel $\text{PO}^4(\text{NH}^1)\text{H}$ à basse température, étant contradictoires, nous avons déterminé la conductibilité des différents sels obtenus en chauffant le sel $\text{PO}^4(\text{NH}^1)\text{H}^2$ à diverses températures.

Voici les résultats de nos recherches :

I. Le phosphate $\text{PO}^4\text{NH}^1\text{H}^2$ chauffé pendant 3 heures à 218° donne une masse visqueuse qui, par refroidissement, se transforme en une substance transparente et très flexible. Dissoute dans l'eau glacée, elle fait virer l'héliantine au rouge et présente les caractères des métaphosphates. Mais, après quelque temps, la solution donne un précipité jaune avec le nitrate d'argent, indiquant ainsi l'hydrolyse rapide de la substance, accélérée sans doute par la présence de l'acide libre. L'addition de l'alcool à une solution fraîchement faite donne une huile, laquelle, décantée, lavée à l'alcool, séchée, se transforme en vingt-quatre heures en une poudre blanche. Elle est soluble dans l'eau, et les principaux caractères de sa dissolution sont les suivants :

NO^1Ag : précipité blanc.

$[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]\text{Cl}^2$: précipité laiteux, soluble dans un excès de solution.

$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Zn}$: précipité blanc, soluble dans l'acide acétique et dans un excès de solution.

CoCl^2 : rien.

SO^4Cu : rien.

Quant à sa conductibilité, elle donne des valeurs un peu supérieures à celle du dimétaphosphate de Na, mais l'ordre de grandeur du Δ reste le même :

$$t = 20^{\circ}$$

ν	κ	λ	
32	0,00250	80,0	
64	0,00134	85,8	
128	0,000696	88,3	$\Delta = 98,3 - 80 = 18,3$
256	0,000366	93,7	
512	0,000189	96,7	
1024	0,000096	98,3	

C'est donc un dimétaphosphate d'ammonium.

II. Si l'on chauffe le sel $\text{PO}^{\text{I}}\text{NH}^{\text{I}}\text{H}^2$ à 218° , non pas quelques heures, mais pendant plus de 90 heures, la masse obtenue est un verre transparent, légèrement flexible, dont la teneur en ammoniacque est très peu différente de celle du produit de chauffage de courte durée. Sa conductibilité montre que le dimétaphosphate d'ammonium primitivement formé n'a pas conservé sa constitution, et son produit de condensation sous l'action prolongée du chauffage paraît être un hexamétaphosphate :

$$t = 20^{\circ}$$

ν	κ	λ	
32	0,00262	83,8	
64	0,00150	96,1	
128	0,000909	117,3	$\Delta = 145,4 - 83,8 = 61,6$
256	0,000500	128,0	
512	0,000262	138,0	
1024	0,000142	145,4	

En solution, il précipite presque tous les sels métalliques, dont la plupart sont solubles dans un excès de métaphosphate et dans l'acide acétique.

III. La mesure de la conductibilité des substances, préparées en chauffant $\text{PO}^{\text{I}}\text{NH}^{\text{I}}\text{H}^2$ à 280° , 325° , 355° , donne les valeurs suivantes :

v	Durée et température du chauffage de $\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}^3$		
	1 h.-280°	15 h.-280°	1 h.-325°
32	91,5	83,4	90,2
64	100,5	95,1	100,5
128	106,3	101,6	106,2
256	110,9	108,2	113,5
512	117,1	112,6	122,3
1024	120,4	118,0	128,5
Δ	28,9	34,6	38,3

v	Durée et température du chauffage de $\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}^2$		
	3 h.-325°	40 h.-325°	1 h.-355°
32	80,0	62,8	88,0
64	90,0	70,4	98,2
128	98,7	74,1	106,0
256	107,6	78,0	113,3
512	116,3	82,3	119,4
1024	121,5	84,9	125,5
Δ	31,5	22,1	37,5

On voit que les Δ observés oscillent entre 30 et 40, et on ne constate, en aucun cas, les valeurs observées à 218°. En prolongeant le chauffage à 325°, à 355°, au lieu d'arriver à l'hexamétaphosphate comme à 218°, on constate la diminution de la valeur absolue de la conductibilité, ainsi que la différence caractéristique de $\lambda_{1024}-\lambda_{32}$; et ceci implique la formation du sel complexe de Graham. Cela tient à ce que, le départ de l'ammoniaque étant relativement plus rapide à ces températures qu'à 218°, l'acide mis en liberté croît en prolongeant le chauffage et suit sa propre évolution.

Le terme final de cette transformation est une substance d'aspect cristallin qui fait son apparition au bout de 48 heures de chauffage à 355° et davantage à 325°. Elle perd, lorsqu'on la porte au rouge, les dernières traces d'ammoniaque qu'elle retient, et donne une poudre blanche, insoluble et infusible, identique à l'acide que l'on prépare à partir de PO^4H^3 . C'est cette substance que probablement Fleitmann avait prise pour

un métaphosphate d'ammonium insoluble, et, plus tard, Knorre n'avait pas constaté sa formation à cause de l'insuffisance de la durée de chauffe de ses expériences (3 heures).

Si l'on fait une comparaison entre ces résultats et ceux obtenus en chauffant l'acide PO^3H^2 aux mêmes températures, on remarque qu'ils ne sont pas pareils et que l'existence de l'ammoniaque a une influence accélératrice sur la condensation des molécules. Ainsi, par exemple, trois heures de chauffage suffisent, à 218° , pour transformer entièrement $\text{PO}^3\text{NH}^4\text{H}^2$ en dimétaphosphate d'ammonium mélangé d'acide libre, tandis que la même quantité d'acide PO^3H^2 exige plus de 24 heures pour donner $(\text{PO}^3\text{H})^2$. En somme, entre 218 - 355° , où PO^3H ne donne que l'acide diméta et la variété insoluble, l'orthophosphate d'ammonium fournit une série de polymétaphosphates mélangés d'acides libres, parmi lesquels figurent l'hexa, le di, le tétra, et même la variété complexe du Graham, qui, pour sa formation à partir de PO^3H , exige plusieurs heures de chauffage au-dessus de 400° .

IV. Nous avons préparé une série de substances en chauffant le sel $\text{PO}^3\text{NH}^4\text{H}^2$ entre 400° et 850° et obtenu des masses vitreuses, comparables à celles que donne l'acide orthophosphorique au-dessus de 400° , mais elles contiennent toujours de l'ammoniaque. Leurs conductibilités, déterminées d'abord sans saturation de l'acide libre, peuvent nous renseigner sur les conditions de préparation pour avoir l'acide métaphosphorique exempt de l'ammoniaque, et ensuite les mesures faites avec quelques huiles de leurs sels de sodium nous permettent d'avoir une idée sur la constitution de ces matières complexes.

Dans les tableaux qui reproduisent nos mesures, les variétés qui décrépitent dans l'eau sont marquées par un astérisque.

v	Durée et température de chauffage de $\text{PO}^3\text{NH}^4\text{H}^2$			
	2 h.- 400°	4 h.- 400°	8 h.- 400°	19 h.- 400°
32	103,8	112,8	108,6	103,5
64	115,4	127,5	119,2	109,4
128	123,4	135,2	125,7	117,2
256	130,3	146,6	134,0	123,4
512	140,8	156,1	142,1	128,0
1024	145,0	165,0	150,0	134,0

ν	2 h.-450°	6 h.-450°	10 h.-450°	16 h.-450°
32	100,7	103,6	108,2	119,2
64	109,0	113,3	117,5	131,5
128	119,5	124,3	126,3	139,6
256	128,8	128,2	133,4	146,2
512	136,0	132,5	140,5	160,1
1024	144,0	138,5	148,1	169,1

ν	20 m.-490°	1 h.-490°	3 h.-490°*	5 h.-490°*
32	103,2	101,7	102,1	118,2
64	111,5	110,0	108,9	127,3
128	119,4	119,4	120,3	131,4
256	128,4	123,5	127,2	137,2
512	140,5	128,0	139,0	146,0
1024	160,0	132,2	151,0	155,0

ν	20 m.-540°	2 h.-540°*	20 m.-590°*	1 h.-590°*
32	97,7	101,1	104,8	112,3
64	110,0	114,2	112,8	127,9
128	117,3	128,0	121,3	147,2
256	123,4	143,3	128,4	160,3
512	133,0	156,6	134,1	178,3
1024	140,0	165,0	144,0	196,2

ν	590°-3 h.*	590°-4 h.*	650°-20 m.*	650°-40 m.*
32	133,4	131,3	113,3	129,2
64	137,5	144,3	121,4	138,3
128	140,6	152,0	133,0	148,5
256	153,2	160,3	136,9	154,9
512	176,9	169,3	145,1	158,1
1024	196,2	176,0	151,0	162,3

ν	650°-4 h.	750°-5 m.*	750°-10 m.*	750°-20 m.
32	137,5	111,4	131,3	142,0
64	147,3	121,6	140,8	154,3
128	158,8	130,0	150,2	162,1
256	169,3	143,1	160,4	166,4
512	175,3	153,7	165,5	172,5
1024	182,0	159,5	167,3	176,5

	750°-40 m.	850°-5 m.	850°-20 m.	
32	102,4	172,4	Verre insoluble	
64	112,0	193,1		
128	123,5	200,5		
256	132,6	213,5		
512	140,0	217,2		
1024	147,2	225,0		

CONDUCTIBILITÉ DE QUELQUES SELS DE SODIUM HUILEUX

D	Durée et température du chauffage de $\text{PO}^+\text{NH}^+\text{H}^-$				
	400°-2 h.	490°-20 m.	590°-20 m.	750°-5 m.	550°-10 m.
32	67,6	62,2	44,0	47,4	54,6
64	76,5	70,5	50,7	54,6	62,0
128	84,7	83,6	57,5	61,9	70,4
256	93,2	91,8	64,5	67,0	75,0
512	99,4	102,9	70,0	72,4	81,2
1024	103,0	111,6	73,2	74,0	87,0
Δ	35,4	49,6	29,2	26,6	32,4

Les conclusions qui se dégagent de ces tableaux et de nos observations sont les suivantes :

1° Pour les préparations de courte durée, il faut dépasser 650° pour que la teneur de l'ammoniaque retenue soit négligeable.

2° La présence de l'ammoniaque accélère considérablement l'évolution des acides vitreux. Ainsi, dès 540°, deux heures de chauffage de $\text{PO}^+\text{NH}^+\text{H}^-$ suffisent pour faire apparaître la variété complexe qui décrépète dans l'eau, tandis que, chauffé dans les mêmes conditions, l'acide PO^+H^- ne donne que l'acide vitreux, hygroscopique et facilement soluble. Il est donc avantageux d'utiliser, quand on désire préparer l'acide complexe qui décrépète, un orthophosphate d'ammonium qui réduit considérablement la durée de chauffage.

Ajoutons que les sels de ces acides vitreux montrent des conductibilités essentiellement variables avec les conditions de

chauffage de leurs acides, mais que, dans tous les cas, ces valeurs restent inférieures à celles des polymères bien définis, comme le di, le tri, le tétramétaphosphate.

Et, finalement, notons que tous ces acides, chauffés plus ou moins longtemps à toutes les températures, se transforment en une poudre blanche, insoluble, sauf dans le cas des températures élevées, où, en moins d'une demi-heure, $\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}^2$ donne une matière infusible, insoluble, qui n'est plus une poudre cristalline, mais un verre qui, par refroidissement, se casse tout seul et se divise en milliers de particules vitreuses et brillantes.

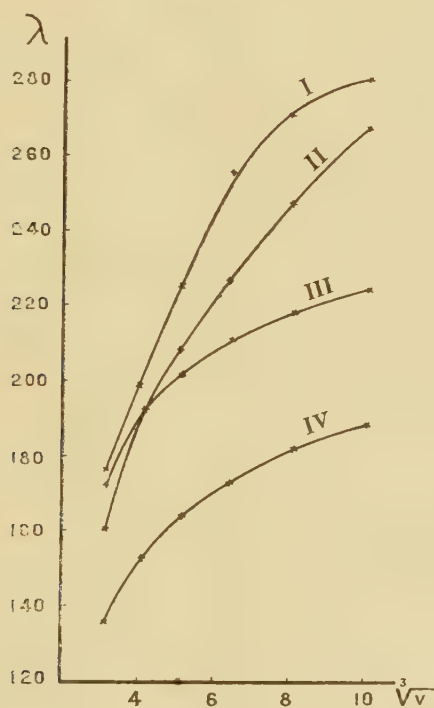


FIG. I.

Conductibilité de quelques acides métaphosphoriques.

- I. — PO^4H^3 chauffé une heure à 325° .
- II. — Vapeurs condensées.
- III. — Sel $\text{PO}^4\text{NH}^4\text{H}^2$ chauffé 5 minutes à 850° .
- IV. — Acide PO^4H^3 chauffé 2 heures à 620° .

Troisième partie

CHAUFFAGE LENT DU MELANGE DE $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H} + \text{NO}^3\text{NH}^4$

On sait depuis Knorre qu'en maintenant pendant quelques heures à 300° un mélange des sels $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$, $12\text{H}^2\text{O}$ et NO^3NH^4 , on obtient le trimétaphosphate de sodium pur, caractérisé par la solubilité de tous ses sels. Mais, si le même mélange salin est chauffé pendant plusieurs jours au-dessous de 300° , il se forme, d'après le même auteur, d'autres métaphosphates sur la nature desquels Knorre n'insiste pas.

Nous nous sommes donc proposé de chercher s'il n'était pas possible d'aboutir à un polymère bien défini, autre que le trimétaphosphate, tout en utilisant le même mélange salin et en modifiant seulement la durée de chauffage et la température finale.

Quelques essais préliminaires nous ont montré déjà qu'il se formait effectivement un métaphosphate soluble, précipitant les sels métalliques, donc un polymère autre que le triméta.

Nous sommes finalement arrivés à extraire du mélange salin un produit bien cristallisé dont l'étude nous a conduit à le considérer comme un nouveau polymère, bien défini, de formule $(\text{PO}^3)^n\text{Na}^6 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.

PRÉPARATION

Un mélange intime de 120 g. de $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$.aq et 40 g. de NO^3H^4 est chauffé dans une capsule de porcelaine sur un bain de sable. Il est bon d'introduire dans le mélange un petit tube à essais contenant un thermomètre, qui permet de suivre la marche de la réaction en fonction de la température. Il faut avoir soin de régler le chauffage de telle façon que le point final 270° - 280° soit atteint après dix heures de chauffe. On maintient ensuite le mélange à cette température pendant cinq jours, afin d'achever la transformation.

Avant de prendre l'aspect d'une masse dure et blanche, le mélange passe par des états successifs de consistance différente : vers 30°, il commence à se dissoudre dans son eau de cristallisation, devient tout à fait liquide, et, autour de 110°, il entre en ébullition en dégageant fortement de l'ammoniac et de l'eau. A mesure que la température s'élève, la solution se concentre, la masse devient de plus en plus visqueuse, puis pâteuse, pour redevenir tout à fait fluide et limpide vers 210°. A cette température, elle fume de nouveau abondamment. Cette masse liquéfiée se transforme lentement en une forme solide, grenue, pendant que le thermomètre monte vers 270°. Il faut pulvériser de temps en temps la masse, afin de pousser la déshydratation jusqu'au centre des grains.

Lorsque la transformation est achevée, le contenu de la capsule ne montre aucune trace d'humidité; il devient pulvérulent et tout à fait blanc. On cesse le chauffage après s'être assuré de l'absence des phosphates et des pyrophosphates. Il suffit pour cela de dissoudre un peu de mélange salin dans l'eau et regarder la réaction de NO^3Ag et celle du chlorure de cobalti-hexammine. Lorsque le précipité obtenu avec le premier est tout à fait blanc et que le second réactif ne donne aucun précipité soyeux, caractéristique des pyrophosphates, on peut conclure à l'achèvement de la transformation.

La réaction peut être représentée par la formule



Pour séparer le métaphosphate de sodium du nitrate qui l'accompagne, on se base sur ce fait que les métaphosphates cristallisables sont précipitables par l'alcool dilué, tandis que les nitrates restent en solution. En opérant comme suit, nous avons retiré de la dissolution de jolis petits cristaux brillants : le contenu de la capsule est dissous dans 650-700 cm³ d'eau à la température ordinaire. Il est bon de filtrer la solution pour la débarrasser des impuretés qui peuvent être introduites pendant le long chauffage salin; mais il faut cependant noter que le produit final est complètement soluble dans l'eau, et, par conséquent, ne contient aucune trace d'un métaphosphate insoluble. Au moyen d'une burette, on ajoute à la solution, goutte à goutte, 100 cm³ d'alcool, tout en agitant fortement. Le précipité qui se forme à la chute de chaque goutte disparaît par agitation et la liqueur reste limpide. On ajoute finalement 15-20 cm³ d'alcool, sans agiter cette fois-ci; il se forme alors à

la surface une couche de métaphosphate qui, par une diffusion lente, donne au fond du vase de petits cristaux prismatiques. Après vingt-quatre heures de repos, on filtre, on lave plusieurs fois avec de l'eau contenant un égal volume d'alcool et on sèche à l'air libre.

ETUDE DES CRISTAUX

I. — Réactions qualitatives

Une solution à 1 % de la substance présente les caractères suivants :

NO^3Ag : précipité blanc, soluble dans un excès de métaphosphate.

SO^4Cu : précipité bleu, soluble dans $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$, soluble également dans un excès de méta.

$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Zn}$: pas de précipité, mais avec un excès de $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Zn}$, un précipité blanc soluble dans $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$.

$[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]\text{Cl}^3$: précipité laiteux qui disparaît par agitation; la solution reste limpide.

Cl^2Ba : précipité blanc floconneux, soluble dans un excès de métaphosphate.

$(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$: précipité blanc, soluble dans un excès de méta.

CoCl^2 : précipité rose, soluble dans un excès de méta.

Phénolphthaléine : coloration rouge intense.

Parmi ces réactions, la blancheur parfaite du précipité donné par NO^3Ag et l'absence du précipité soyeux avec le chlorure lutécobaltique montre que les cristaux préparés ne sont souillés ni d'ortho, ni de pyrophosphates, tandis que la propriété de précipiter la plupart des sels métalliques indique qu'il s'agit d'un polymère autre que le tri, et démontre que l'évolution du mélange de $\text{PO}^3\text{NaH}^2 + \text{NO}^3\text{NH}^4$, sous l'influence d'un chauffage lent, n'a pas été identique à ce qui se passe à 300° .

Nous nous sommes demandé quel était le degré de condensation de ce corps. S'agissait-il d'un pentamétaphosphate qui n'avait jamais été signalé ? Ou un polymère déjà connu, comme le tétraméta, et enfin une forme cristalline du sel vitreux de Graham ?

II. — Analyse quantitative

La détermination de l'eau de cristallisation du produit préparé fut un premier renseignement sur la connaissance de son degré de condensation.

Les résultats de l'analyse faite avec des cristaux tirés de différentes préparations sont les suivantes :

I. — 0 g. 3426	de substance perdent au rouge	0 g. 0796, soit 23,31 %.
II. — 0 g. 3425	»	0 g. 0775, soit 22,62 %.
III. — 0 g. 7086	»	0 g. 1624, soit 22,94 %.
IV. — 0 g. 4590	»	0 g. 1050, soit 22,87 %.
V. — 1 g. 0854	»	0 g. 2484, soit 22,88 %.
VI. — 0 g. 2962	»	0 g. 0670, soit 22,62 %.

Perte moyenne : 22,86 %.

Cela donne 30 g. 16 de H^2O pour une molécule de PO^3Na , ce qui fait $5H^2O$ pour $3PO^3Na$, ou d'une façon générale $(PO^3Na)^{3n} \cdot 5nH^2O$. Donc, en première approximation, il est possible de faire deux hypothèses sur la constitution : ou bien on est en présence d'un isomère de trimétaphosphate de formule $(PO^3Na)^3 \cdot 5H^2O$, différent de l'autre par l'insolubilité de ses sels; ou bien c'est un composé plus condensé, de formule $(PO^3Na)^6 \cdot 10H^2O$, ou un édifice moléculaire plus compliqué, qui peut être représenté par $(PO^3Na)^9 \cdot 15H^2O$.

Dosage de P^2O^5

Pour doser P^2O^5 , nous l'avons transformé comme d'habitude en orthophosphate par ébullition en présence de NO^3H ou ClH et précipité par la mixture magnésienne. Quant à la durée de l'ébullition, il y a intérêt à la prolonger. En effet, même avec un excès d'acide, la transformation n'était pas complète au bout de trois heures d'ébullition. Dans nos analyses, nous avons toujours fait bouillir les solutions plus de six heures.

Résultats

I. — 1 g. 199 de substance transformé en orthophosphate et dissous dans 250 cm^3 fournit comme moyenne de quatre dosages :

1 g. 011 de $P^2O^5 \cdot Mg^2 = 0$ g. 6467 de P^2O^5 , soit 53,95 %.

II. — De même, 0 g. 9558 donne comme moyenne :

0 g. 7920 de $P^2O^5Mg^2 = 0$ g. 5116 de P^2O^5 , soit **53,02** %.

	Calculé pour (PO^3Na) ³ⁿ . 5nH ² O	Trouvé (moyenne)
H ² O	22,72	22,86
P ² O ⁵	53,78	53,49
Na ² O	23,50	
	100,00	

On voit que la composition centésimale du produit préparé n'est pas identique non plus aux deux autres polymères cristallins, dont les valeurs sont :

	(PO^3Na) ³ . 6H ² O %	(PO^3Na) ⁴ . 4H ² O %
H ² O	26,09	15,01
P ² O ⁵	51,42	59,13
Na ² O	22,49	25,86

Mesure de la conductibilité

Nous avons fait une solution contenant 4 g. 125 de substance dans un litre qui correspond à $\frac{N}{32}$ pour un métaphosphate de formule (PO^3Na) . 5nH²O et déterminé la conductibilité moléculaire comme d'habitude. Les valeurs trouvées à différentes températures sont les suivantes :

$$t = 24^{\circ}$$

ν	λ_1	λ_2
32	90,9	90,9
64	104,9	104,9
128	118,7	120,3
256	130,5	133,1
512	142,3	143,3
1024	150,3	150,3

$$\Delta_1 = 150,3 - 90,9 = 59,4. \quad \Delta_2 = 150,3 - 90,9 = 59,4.$$

$t = 23^{\circ}$

ν	λ_1	λ_2	λ_3
32	89,6	89,6	89,6
64	104,3	103,4	103,4
128	115,2	117,7	117,7
256	128,0	127,5	130,5
512	143,3	138,7	143,3
1024	150,5	148,0	150,5
$\Delta_1 = 60,9.$ $\Delta_2 = 59,4.$ $\Delta_3 = 60,9.$			

ν	$t = 22^{\circ}$	$t = 18^{\circ}$
32	88,6	78,4
64	102,4	90,2
128	117,7	104,9
256	133,1	116,2
512	141,8	128,0
1024	148,5	138,0
$\Delta = 59,9.$ $\Delta = 60,6.$		

Comme on le voit, les Δ trouvés pour le sel cristallin sont voisins de 60 et l'application de la formule $n_1 = \frac{\Delta}{10} = \frac{60}{10} = 6$ donne pour la valence de l'anion métaphosphorique le chiffre six. Il en résulte que :

1° Le sel préparé n'est pas un isomère du trimétaphosphate, auquel nous avait fait penser la détermination de l'eau de cristallisation. Les valeurs de conductibilité trouvées sont également différentes de celles des autres polymères cristallins.

2° Ce sel ne peut pas être considéré non plus comme une forme cristalline du sel vitreux de Graham que l'on désigne sous le nom d'hexamétaphosphate. En effet, la conductibilité

moléculaire de ce dernier et d'une multitude de métaphosphates que nous avons séparés à l'état huileux est très différente de ce que nous venons de trouver.

3° En combinant les résultats de l'analyse avec ceux de la mesure de conductibilité, on peut présenter le nouveau polymère par la formule

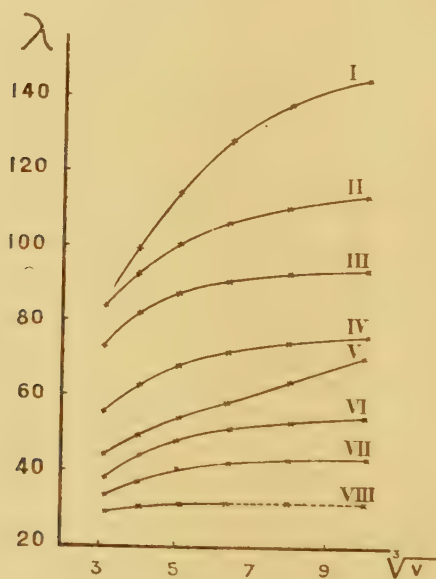


FIG. II.

*Quelques courbes comparatives de conductibilité
des différents métaphosphates.*

I. — $(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.

II. — $(\text{PO}^3)^3\text{Na}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

III. — $(\text{PO}^3)^2\text{Na}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$.

IV à VIII. — Appartiennent aux sels de sodium obtenus en saturant l'acide orthophosphorique chauffé.

(IV : 2 h. à 500°; V : 8 h. à 500°; VI : 1/4 h. à 650°;
VII : 16 h. à 470°; VIII : 16 h. à 500°.)

ACTION DE LA CHALEUR

L'une des preuves les plus nettes de la différence de constitution du sel vitreux et du sel cristallin préparé est fournie par l'action de la chaleur. On sait que tous les métaphosphates (sauf le mono), fondus et refroidis rapidement, se transforment en sel vitreux, et qu'inversement, comme M. Pascal l'a montré, le sel vitreux engendre les deux autres polymères : le tri et le tétra, lorsqu'on le chauffe plus ou moins dans le domaine de leurs températures d'existence (*Bull. Soc. Ch.* [4], t. **35**, 119, 1924). Rien de pareil ne se présente pour le nouveau sel. Par fusion et refroidissement rapide, on n'obtient pas de forme vitreuse; le sel prend au contraire un aspect opaque et porcelanique. Le chauffage au-dessous de son point de fusion ne le transforme ni en tri, ni en tétra; les caractères analytiques du sel restent les mêmes et la conductibilité ne varie pas, comme le montrent les deux mesures suivantes :

Conductibilité après 4 h. de chauffage à 325°		Conductibilité après fusion
$t = 22^{\circ}$		
ν	λ	λ
—	—	—
32	92,1	93,4
64	104,9	106,0
128	121,6	119,2
256	135,6	133,6
512	148,8	146,2
1024	153,6	153,6
$\Delta = 61,5.$		$\Delta = 60,2.$

Ce nouveau polymère est donc le deuxième métaphosphate ayant le privilège de résister à l'action du chauffage, le premier étant le mono. Cette stabilité remarquable de l'anion $(\text{PO}_3)^6$ par rapport aux autres degrés de condensation des métaphosphates signifie sans doute la formation d'agrégats moléculaires plus symétriques, mieux équilibrés, et par conséquent plus difficiles à disloquer. Cet arrangement intéressant des molécules est probablement dû à l'évolution lente du mélange initial sans l'action d'un chauffage progressif.

Stabilité du sel en solution

Les caractères du sel se conservent également en milieux aqueux. Des solutions même saturées, conservées à la température ordinaire, gardent leurs propriétés analytiques pendant des mois, sans montrer la trace de pyro ou d'orthophosphate. La valeur de la conductibilité des solutions âgées de plus de deux mois n'éprouve non plus aucune variation. Pour provoquer une hydratation appréciable, il faut faire bouillir le liquide pendant plusieurs heures.

Vitesse d'hydratation

Nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement cette transformation, afin de comparer le coefficient de vitesse d'hydratation du nouveau polymère avec celui du sel vitreux, déterminé récemment par Dragunow et Rossnovski (*Z. an. Ch.*, t. **200**, 321, 1931). Nous avons pensé que cette mesure nous permettrait également, par la détermination de l'ordre de la réaction, de connaître le mécanisme de la transformation et, par conséquent, de répondre à cette question qui se pose, comme nous l'avons dit plus haut, dans le cas de chaque polymère : cette transformation se fait-elle directement en orthophosphate ou par la formation intermédiaire du pyrophosphate acide ?

Mode opératoire

On fait une solution de 500 cm³ de métaphosphate de concentration déterminée et, pour chaque mesure, on en prélève 25 cm³ que l'on fait bouillir dans une petite fiole de pyrex surmontée d'un réfrigérant ascendant, sans addition d'aucun acide. Après un temps d'ébullition déterminé, on laisse la solution se refroidir, et, par la mixture magnésienne, on précipite le phosphore transformé en orthophosphate, que l'on dose à l'état de $P^2O^5 \cdot Mg^2$. Les résultats de nos dosages successifs sont indiqués dans le tableau ci-dessous; les quantités y sont exprimées en millimol. de P^2O^5 et a indique la concentration initiale de la solution.

$$a_1 = 8,24$$

Durée d'ébullition en heures	Ortho formé x	Méta non transf. $a-x$	$K_1 = -\frac{1}{t} \text{Lg} \frac{a}{a-x}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
1	0,83	7,41	0,105	0,0136
3	3,10	5,14	0,157	0,0249
4	3,28	4,90	0,126	0,0206
5	4,34	3,90	0,149	0,0270
8	5,63	2,61	0,143	0,0355
16	6,81	1,43	0,109	0,0361
21	7,34	0,90	0,105	0,0471
30	7,68	0,56	0,090	0,0554

$$K_1 \text{ moyenne } 0,137$$

$$T_1 = \frac{1}{K_1} \text{Lg} 2 = \frac{1}{0,137} \times 0,6953 = 5^{\circ}07$$

$$a_2 = 11,47$$

Heures	x	$a-x$	$K_1 = -\frac{1}{t} \text{Lg} \frac{a}{a-x}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
1,5	2,05	9,42	0,131	0,0126
2	3,52	7,95	0,183	0,0193
3	4,31	7,16	0,159	0,0174
5	5,76	5,71	0,139	0,0180
7	6,76	4,71	0,129	0,0178
15	9,29	2,18	0,110	0,0311
20	9,82	1,65	0,0965	0,0258
26	10,10	1,37	0,082	0,024

$$K_1 \text{ moyenne } 0,141$$

$$T_2 = \frac{1}{K_1} \times 0,6953 = 4^{\circ}92$$

On voit que dans les deux séries d'expériences c'est l'application de la formule logarithmique qui donne pour K une valeur approximativement constante. Le calcul de la période de la réaction donne une durée d'environ 5 heures dans les deux cas, et on voit qu'elle ne dépend pas de la concentration

initiale. Tous ces résultats sont caractéristiques d'une réaction monomoléculaire. Les irrégularités observées sur la valeur de la constante K tiennent sans doute à ce que le p_H du milieu varie en fonction du temps d'ébullition. Tant qu'il y a, en effet, un excès de métaphosphate, le milieu est légèrement alcalin par suite de l'hydrolyse de ce sel, accentuée encore par l'élévation de la température. A mesure que la formation de PO_4NaH^2 progresse, la solution se tamponne d'abord, et dès que la proportion de ce dernier commence à devenir prépondérante, le milieu devient légèrement acide. On conçoit que le coefficient de vitesse d'hydratation se trouve influencé par toutes ces variations.

En appliquant la règle d'Ostwald aux résultats précédemment trouvés, on trouve pour la valeur de n , ordre de la réaction, un chiffre voisin de l'unité. On tire cette règle de la formule

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

ou en passant aux logarithmes :

$$\begin{aligned} \text{Lg} \frac{T_1}{T_2} &= (n-1) \text{Lg} \frac{a_2}{a_1}, \\ n &= 1 + \frac{\text{Lg} \frac{T_1}{T_2}}{\text{Lg} \frac{a_2}{a_1}}, \end{aligned}$$

où T_1 = la période de la première expérience, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la moitié de métaphosphate se transforme en ortho ;

T_2 = celle de deuxième expérience, a_1 , a_2 les concentrations initiales des solutions de deux expériences. En remplaçant a_1 , a_2 , T_1 , T_2 par leurs valeurs, on trouve pour l'ordre de la réaction :

$$n = 1 + \frac{\text{Lg} \frac{5,07}{4,92}}{\text{Lg} \frac{11,47}{8,24}} = 1 + 0,05$$

En résumé on peut conclure que l'hexamétaphosphate cristallin passe par l'ébullition à l'état d'orthophosphate, en fixant une molécule d'eau et sans passer par le stade intermédiaire de pyrophosphate acide. Au bout de cinq heures d'ébullition un peu plus de la moitié de la substance se trouve transformée en PO^4NaH^2 suivant la réaction :



Si l'on compare la valeur du coefficient de vitesse tirée de ces expériences avec celle trouvée par Dragunow et Rosnow (loc. cit.) pour le sel vitreux, on voit que la période trouvée pour le sel de Graham, dit l'hexamétaphosphate, est cinq fois plus petite, soit environ une heure, et par conséquent la vitesse d'hydratation cinq fois plus grande.

Hydratation comparative de $(\text{PO}^3\text{Na})^3$, $6\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons fait également deux séries d'expériences avec le trimétaphosphate sur l'hydratation duquel nous n'avons trouvé aucune donnée antérieure. Il s'hydrate beaucoup plus lentement, comme le montrent les chiffres suivants :

$$a_1 = 7,62$$

Heures	x	$a-x$	$K_1 = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{a}{a-x}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
4,5	0,45	7,17	0,0133	0,00183
8	0,76	6,86	0,0131	0,00144
20,5	1,52	6,10	0,0110	0,00159
26	2,84	4,78	0,0188	0,00299

K_1 moyenne 0,0141

$$T_1 = \frac{1}{0,0141} \times 0,6953 = 49 \text{ heures}$$

$a = 10,87$				
Heures	x	$a-x$	$K_1 = \frac{1}{t} \text{Lg} \frac{a}{a-x}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
6,5	1,08	9,79	0,018	0,00156
8	1,53	9,34	0,018	0,00188
17	1,95	8,92	0,012	0,00121
24	3,67	7,20	0,017	0,00195
48	5,54	5,33	0,015	0,00199

K_1 moyenne 0,016

$$T_2 = \frac{1}{0,016} \times 0,6953 = 43 \text{ heures}$$

En résumé, le temps nécessaire pour que la moitié du métaphosphate (sans additionner aucun acide) se transforme à l'ébullition en orthophosphate est moins d'une heure pour le sel vitreux, environ cinq heures pour l'hexa cristallin et plus de quarante heures pour le trimétaphosphate.

Ces valeurs différentes du coefficient de vitesse d'hydratation s'expliquent aisément lorsqu'on pense que cette vitesse est très influencée par le p_H du milieu, c'est-à-dire par un facteur dont le changement de valeur suivant chaque polymère nous a été déjà révélé par la phénolphthaléine. Pour faire une comparaison quantitative, nous avons préparé une solution 0,1N de chaque polymère et mesuré leur p_H les valeurs trouvées sont pour

le triméta	7,2
l'hexa crist.....	9,72
le sel vitreux	5,4

Ces chiffres expliquent bien les résultats précédemment trouvés ; en tenant compte de l'influence accélératrice des ions H, et à un moindre degré des ions OH ; on conçoit bien

que l'hydratation de $(\text{PO}^3\text{Na})^3$ soit la plus lente (milieu neutre) et celle du sel vitreux la plus rapide (acide), tandis que cette vitesse est intermédiaire pour l'hexa cristallin (alcalin).

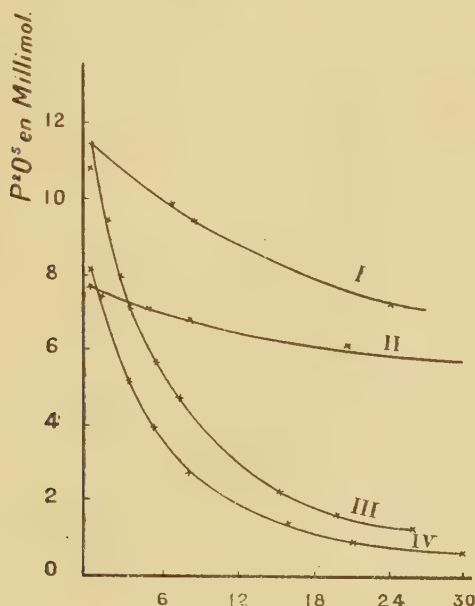


FIG. III.
Courbes comparatives de vitesse d'hydratation.

I et II. — $(\text{PO}^3)^3\text{Na}^3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
III et IV. — $(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Mesures cryoscopiques.

L'hexamétaphosphate cristallin n'est pas non plus soluble dans les solvants non ionisants. Nous n'avons donc déterminé que le poids moléculaire apparent de ses solutions aqueuses dont voici les résultats :

$\frac{p}{\text{pour } 100 \text{ g. solvant}}$	$\Delta\Theta$	$\frac{\Delta\Theta}{p}$	M	Moyenne
0,666	0,126	0,189	98	101
0,333	0,060	0,180	103	
0,333	0,060	0,180	103	
0,666	0,124	0,187	99	

Mesures comparatives de $(PO^3Na)^3 \cdot 6H^2O$

<u>p</u>	<u>$\Delta\Theta$</u>	<u>$\frac{\Delta\Theta}{p}$</u>	<u>M</u>	<u>Moyenne</u>
1,332	0,260	0,195	95	93
0,666	0,136	0,204	91	
0,666	0,134	0,201	92	
0,666	0,130	0,195	95	

Si l'on compare ces chiffres avec les dernières déterminations cryoscopiques faites par M. Pascal :

Mono	52
tri	95
tétra	88
vitreux	255

on voit que le poids moléculaire apparent de l'hexamétaphosphate est de beaucoup inférieur à celui du sel vitreux de Graham et à ceux des huiles que nous avons déterminés dans la première partie de notre travail. Il en résulte qu'une fois de plus l'hexamétaphosphate cristallin se distingue du sel vitreux de Graham.

La petitesse du poids moléculaire apparent de « l'hexa » cristallin implique une forte ionisation de cette substance, résultat affirmé déjà par la grande conductibilité de ce sel. Pour faire une comparaison de plus entre divers polymères, si on calcule leurs coefficients d'ionisation par la formule

$\alpha = \frac{M_{cal}}{M_{obs}}$, on trouve les valeurs suivantes :

	<u>M</u> <u>calculé</u>	<u>M'</u> <u>observé</u>	$\alpha = \frac{M}{M'}$
tri	$\frac{3 \times 102}{4} = 77$	95	$\frac{77}{95} = 0,81$
tétra	$\frac{4 \times 102}{5} = 82$	88	$\frac{82}{88} = 0,93$
di	$\frac{2 \times 102}{3} = 68$	74	$\frac{68}{74} = 0,92$

mono	$\frac{1 \times 102}{2} = 51$	52	$\frac{51}{52} = 0,98$
hexa cris.	$\frac{6 \times 102}{7} = 87$	101	$\frac{87}{101} = 0,86$
sel vitreux	$\frac{n \times 102}{n + 1} = ..$	255	

Point de fusion

L'hexamétaphosphate cristallin fond à une température plus élevée que les autres polymères, soit 850°.

Nombres de transport

Les expérimentateurs qui avaient travaillé sur les métaphosphates n'avaient pas négligé d'étudier la mobilité des différents anions métaphosphoriques. Après Hittorf, Wiesler avait déterminé le nombre de transport d'une série de trimétaphosphates, et, quelques années plus tard, celui des « tétra » a été mesuré par Warschauer.

Les résultats qu'ils avaient trouvés sont les suivants :

	$n = \frac{V}{U + V}$	
$(\text{PO}^3\text{Na})^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$	0,570 (Hittorf)	0,590 (Wiesler)
$(\text{PO}^3\text{Na})^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$	0,573 (Warschauer)	

Nous nous sommes proposé également de déterminer le nombre de transport des ions $(\text{PO}^3)^6$ en utilisant le même appareil que Wiesler (*Z. an. Ch.*, **28**, 187, 1901). Il se compose de deux parties : le vase anodique, séparable du reste de l'appareil, auquel il s'adapte au moyen d'un rodage, et le compartiment cathodique, de forme en U et ajusté à la partie médiane.

La cathode est une baguette de cuivre amalgamé; l'anode, une baguette de zinc amalgamé. (On utilise une anode soluble pour empêcher la polarisation qui se produirait avec une

anode en platine par suite du dégagement de l'oxygène sur l'électrode.)

La source du courant est une batterie d'accumulateurs de 11 éléments mise en série avec un voltamètre à cuivre.

Mode opératoire

1° Dosage de P^2O^5 de la solution initiale avant l'électrolyse;

2° Dosage de P^2O^5 de la solution anodique après l'électrolyse, après s'être assuré que la concentration de la partie médiane n'a pas varié. Pour déterminer l'augmentation de la concentration anodique, il faut d'abord éliminer le zinc dissous pendant l'électrolyse avant de précipiter le P^2O^5 par la mixture magnésienne. Pour cela, après avoir ajouté CH^3CO^2Na , on fait passer dans la solution un courant de H^2S , on filtre le sulfure de zinc formé, on chasse l'excès de H^2S par ébullition, on acidule ensuite la solution par HCl , et, après une ébullition de huit heures, on dose P^2O^5 comme d'habitude.

Résultat de l'expérience

Concentration initiale de la solution :

9 g. 5584 $(PO^3Na)^6 \cdot 10H^2O$ au litre.

Cu déposé	0 g. 0966
correspondant à la libération de.....	0 g. 2401 de PO^3
	0 g. 2151 de P^2O^5
Δp	0 g. 3344 de $P^2O^5Mg^2$

Analyse de la solution initiale avant l'électrolyse :

50 cm³ de sol. initiale $\Rightarrow$ 0,3965 de $P^2O^5Mg^2$, calculé 0 g. 3990.

Après l'électrolyse :

1° 50 cm³ de sol. médiane $\Rightarrow$ 0,3951 de $P^2O^5Mg^2$, donc la concentration n'a pas varié.

2° 50 cm³ de sol. anodique $\rightsquigarrow$ 0,4080 de P²O³Mg².

Poids après électrolyse : 0 g. 4080.

Poids avant électrolyse : 0 g. 3965.

Δp_1 (dans 50 cm³) : 0 g. 0115.

Δp_1 pour 1 cm³ : 0,000230.

Δp pour 1 cm³ : 0,000334.

$$\text{D'où} \quad n = \frac{\Delta p_1}{\Delta p} = \frac{230}{334} = 0,689$$

$$\text{et} \quad 1 - n = 1 - 0,689 = 0,311.$$

L'expérience a été faite à 15°.

En combinant les formules de Hittorf et de Kohlrausch :

$$1^\circ \quad \Lambda_\infty = U + V;$$

$$2^\circ \quad n = \frac{V}{U + V} = \frac{V}{\lambda_\infty}$$

$$1 - n = \frac{U}{U + V} = \frac{U}{\lambda_\infty},$$

on peut déterminer la mobilité des ions Na et (PO³)⁶ par les relations :

$$U = \Lambda_\infty (1 - n) \quad V = \Lambda_\infty \times n$$

ou en remplaçant Λ_∞ par $\lambda_{1024} = 130^\circ$ (15°).

On trouve pour

$$\text{et} \quad \left. \begin{array}{l} V = 130 \times 0,689 = 89,6 \\ U = 130 \times 0,311 = 40,4 \end{array} \right\} 15^\circ$$

La valeur de U_{Na} étant 43,55 à 18°, la mobilité de Na trouvée par l'expérience paraît acceptable, et quant à la mobilité de l'anion (PO³)⁶, on voit qu'elle est supérieure à celles trouvées pour (PO³)³ et (PO³)⁴. Ce résultat semble peu logique. Comment, en effet, un anion plus condensé, par conséquent plus lourd que celui des autres polymères, peut-il avoir une mobilité plus grande ? Mais cette objection ne tient pas pour les raisons suivantes :

1° On doit penser que la mobilité est un coefficient spécifique de l'ion et ne dépend pas du tout de la grosseur. Ainsi, les cations K^+ et Ag^+ , plus lourds que l'ion Na , sont pourtant beaucoup plus mobiles ; de même, SO^{4--} est plus mobile que Cl^- .

2° La formule $\lambda_{\infty} = U + V$ nous autorisait déjà à prévoir la grande mobilité de l'anion $(PO^3)^-$. En effet, U_{Na} étant la même pour les trois polymères, l'augmentation de la valeur de λ_{1024} ne peut être due qu'au groupement $(PO^3)^-$.

Finalement, on arrive donc à cette conclusion que $(PO^3)^-$ est plus mobile que $(PO^3)^3$ et $(PO^3)^6$ encore plus que les deux autres. Il faut cependant remarquer que ces valeurs de mobilités ainsi déterminées ne peuvent pas prétendre à une grande précision. Il est en effet évident qu'en confondant λ_{∞} avec λ_{1024} , on ne fait qu'une approximation. L'extrapolation n'est naturellement plus légitime pour les conductibilités moléculaires de substances contenant des ions aussi polyvalents.

Quand au sel vitreux, il se met encore à part dans cette série de comparaisons. En effet, si l'on calcule la mobilité de son anion par la formule $\lambda_{1024} = U + V$, en prenant pour $\lambda_{1021} = 53$ la valeur déterminée par Wiesler, et pour $U_{Na} = 49$, on voit qu'elle ne dépasse pas quelques unités à 25°, et ceci justifie encore une fois l'épithète de sel colloïdal qu'on lui donne.

COAGULATION DE L'ALBUMINE D'ŒUF PAR DIFFÉRENTS POLYMÈRES

On sait qu'en présence d'acide acétique, les métaphosphates coagulent l'albumine d'œuf. Mais ce pouvoir coagulant est-il le même pour tous les polymères ? Sur ce point, nous n'avons trouvé qu'une indication qualitative et une seule étude quantitative.

La première est de Knorre. Il signale l'existence des métaphosphates de sodium sirupeux, obtenu par saturation directe de l'acide, puis additionné d'alcool, qui coagulent l'albumine d'œuf en absence de $CH^3 \cdot CO^2H$.

L'étude quantitative est faite par Balareff (*Z. Anal. Ch.*, **73**, 411, 1928). Il a cherché, en présence d'une quantité constante d'acide acétique, la limite de concentration, pour chaque polymère, au-dessous de laquelle la coagulation ne se produit pas. Il a étudié le tri, le tétra, le sel vitreux et un méta-

phosphate obtenu par la dissolution de l'anhydride P_2O_5 (le diméta probablement). Il trouve que cette limite n'est pas la même pour chaque polymère, et c'est le sel vitreux qui exige la solution la moins concentrée.

Quant à nos observations, même quelques essais qualitatifs nous ont montré que ce pouvoir coagulant était spécialement grand pour le sel vitreux; des solutions du tri ou de l'hexamétaphosphate ne coagulaient une solution d'albumine qu'en présence d'un grand excès d'acide acétique, tandis qu'une trace de cet acide suffisait lorsque l'on utilisait même une seule goutte du sel vitreux.

Comparaison du pouvoir coagulant des trois polymères

Nous avons préparé une solution type d'albumine d'œuf et une solution 0,1 N de chacun des trois polymères et déterminé : 1° la quantité de métaphosphate qu'il faut ajouter en présence de CH^3CO^2H maintenu constant; 2° la quantité de CH^3CO^2H nécessaire pour des volumes égaux de chaque polymère.

Observations

I. - 10 cm³ alb. + 5 cm³ méta + goutte à goutte CH^3CO^2H pur jusqu'au commencement de la coagulation :

hexa crist.	+ 43	gouttes CH^3CO^2H
triméta	+ 57	» »
sel vitreux	+ 3	» »

II. - 10 cm³ alb. + 10 cm³ méta + goutte à goutte CH^3CO^2H pur :

hexa crist.	+ 40	gouttes CH^3CO^2H
triméta	+ 60	» »
sel vitreux	+ 3	» »

III. - 10 cm³ alb. + 2 gouttes CH^3CO^2H pur + méta jusqu'au commencement de la coagulation :

sel vitreux : 2 gouttes.

hexa crist. : pas de coagulation avec 100 gouttes.

tri : *idem*.

IV. - 10 cm³ alb. + 5 CH^3CO^2H pur + méta :

Tous les trois polymères coagulent immédiatement l'albumine.

On voit que si l'on utilise une grande quantité d'acide acétique, la différence du pouvoir coagulant des polymères peut nous échapper. Mais, en diminuant la proportion de cet acide, on peut mettre en évidence que le sel vitreux a un pouvoir coagulant très supérieur à celui des autres polymères. L'hexa cristallin n'ayant que faiblement cette propriété, il est évident que le pouvoir de coagulation du sel de Graham n'est pas dû à sa formule arbitraire $(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6$, mais peut-être bien à sa structure spéciale. Il agit probablement comme un colloïde hydrophile qui extrait l'eau emprisonnée entre les micelles de l'albumine.

La petitesse de la conductibilité et la grande solubilité du sel vitreux rendent possible cette explication.

QUELQUES MOTS SUR D'AUTRES HEXAMÉTAPHOSPHATES

Par double décomposition, il est très facile de préparer une série d'hexamétaphosphates de plusieurs métaux. La plupart des sels ainsi obtenus sont insolubles, mais ils se dissolvent presque tous dans un excès de métaphosphate et donnent des solutions complexes, parfaitement stables, qui peuvent être même bouillies sans décomposition. C'est le cas avec les ions Fe^{++} , Fe^{+++} , Pb^{++} , Ba^{++} .

La plupart de ces solutions complexes précipitent sous forme d'une huile lorsque l'on ajoute de l'alcool. Ces huiles séparées, séchées, se transforment en verres, parfois légèrement colorés; Fe^{+++} donne un hexamétaphosphate simple blanc, insoluble, et une matière vitreuse complexe d'un jaune doré dont la dissolution ne donne aucune coloration avec SCNNH^4 .

$(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ paraît donc intéressant par sa facilité de donner des complexes stables, dont les formations, dans quelques cas, peuvent susciter quelques applications analytiques, par exemple des dosages volumétriques d'exécution simple et rapide.

ÉTUDE DU MÉLANGE $\text{P}^2\text{O}^3\text{Na}^4 + \text{NO}^3\text{NH}^4$

Nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible de préparer le dimétaphosphate de sodium en réalisant la réaction suivante :



et, par un chauffage lent, nous avons espéré obtenir le diméta, dont les deux atomes de phosphore sont déjà soudés dans la molécule du pyrophosphate.

L'expérience n'a pas vérifié cette présomption. Après quatre jours de chauffage progressif, dont la température finale était 260°, le mélange salin dissous dans l'eau et précipité par l'alcool a fourni de jolis cristaux cubiques identiques à ceux du trimétaphosphate : absence de tout précipité avec les sels des métaux lourds, réaction neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine; l'analyse quantitative et la mesure de la conductibilité montrent également qu'il s'agit d'un trimétaphosphate.

Analyse du sel

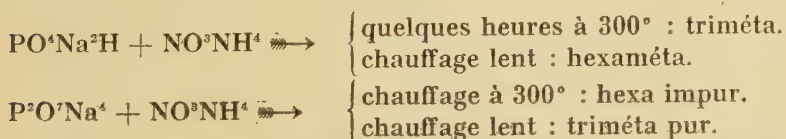
	Calculé pour (PO ³ Na) ³ . 6H ² O	Trouvé
H ² O	26,09	25,85
P ² O ⁵	51,42	51,05

Conductibilité

$$t = 20^{\circ}$$

ν	λ	
32	83,8	
64	92,6	$\Delta = 113,6 - 83,8 = 29,8$
128	100,5	
256	105,5	
512	109,3	
1024	113,6	

Le chauffage rapide du même mélange (5 heures à 300°) donne l'hexaméta mélangé avec du pyrophosphate non transformé. En somme, si l'on résume :



Donc, pour la préparation du dimétaphosphate de sodium, la saturation de l'acide dimétaphosphorique reste pour le moment la seule méthode.

Il faut aussi noter que le chauffage des mélanges salins de $\text{PO}^1\text{K}^2\text{H} + \text{NO}^3\text{NH}^1$ et $\text{P}^2\text{O}^7\text{K}^4 + \text{NO}^3\text{NH}^4$, nous a toujours donné un métaphosphate insoluble dans l'eau, insoluble également dans les solutions salines, montrant ainsi le non-parallélisme de l'évolution des deux sels alcalins.

RESUME

Les principaux résultats apportés par ce travail sont les suivants :

I. — Préparation de deux acides métaphosphoriques dont l'existence n'a pas été signalée jusqu'ici; ce sont :

1° L'acide dimétaphosphorique sirupeux, que l'on obtient en maintenant l'acide orthophosphorique, plus ou moins longtemps, entre 218° - 350° . La saturation de cet acide par la soude donne un sel qui cristallise souvent. C'est un dimétaphosphate qui s'hydrolyse facilement et se transforme alors en pyrophosphate acide de sodium.

L'acide orthophosphorique ou les acides métaphosphoriques vitreux portés au rouge émettent des vapeurs, lesquelles, par condensation, se transforment en une matière sirupeuse s'identifiant avec l'acide dimétaphosphorique.

2° Un acide dimétaphosphorique sous forme d'une poudre blanche, cristallisée, qui paraît être la variété la plus stable des différents acides métaphosphoriques. Il se forme, soit en maintenant l'acide dimétaphosphorique à basse température (218° - 350°) pendant des temps convenables, soit en chauffant suffisamment, au-dessous du rouge, tous les acides métaphosphoriques vitreux.

La méconnaissance de ces deux variétés, pourtant de formation facile, peut être attribuée à deux causes : premièrement, parce que le chauffage de l'acide orthophosphorique était trop brutal : on traversait ainsi rapidement les zones d'existence de ces deux acides, qui ne trouvaient pas le temps de se former; deuxièmement, parce que, la première fois, Graham avait caractérisé l'acide métaphosphorique sous forme d'un verre, et, depuis, l'obtention de ce composé sous cet aspect était devenue une tradition. Plusieurs chercheurs travaillant plus tard sur ce sujet étaient sans doute guidés par cette tradition, c'est-à-dire par une certaine influence qui peut,

même en matière scientifique, perpétuer les conclusions souvent hâtives des premières observations et faire dévier ainsi bien des recherches ou retarder bien des résultats.

II. — Les acides métaphosphoriques vitreux sont des composés de propriétés essentiellement variables avec la durée et la température de leurs préparations. Leur dissolution devient de plus en plus difficile à mesure que l'on prolonge le chauffage ou qu'on élève la température à laquelle on les obtient; la conductibilité de leurs sels de sodium diminue dans le même sens que la solubilité de ces acides.

Toutes ces substances vitreuses volatilisées au rouge donnent l'acide dimétaphosphorique, tandis que, chauffées lentement à des températures moins élevées, elles se transforment en une poudre blanche qui n'est autre que l'acide dimétaphosphorique cristallisé, insoluble, non volatil.

III. — L'évolution des orthophosphates d'ammonium entre 218° - 350° n'est pas parallèle à celle de l'acide $\text{PO}^{\circ}\text{H}^3$. Le départ d'ammoniaque étant lent à ces températures, les matières obtenues sont des métaphosphates d'ammonium mélangés d'acides libres, parmi lesquels nous avons séparé un dimétaphosphate d'ammonium, se polymérisant lentement par un chauffage prolongé à 218° .

Au-dessus de 400° , on obtient la série d'acides vitreux retenant encore de l'ammoniaque dont l'élimination, pour des chauffages de courte durée, n'est complète qu'à partir de 700° .

IV. — Le sel vitreux de Graham, obtenu soit par fusion du monométaphosphate de sodium, soit d'autres façons, ne peut pas être considéré comme l'hexamétaphosphate. Le chauffage lent du mélange salin $\text{PO}^{\circ}\text{Na}^2\text{H} + \text{NO}^3\text{NH}^1$ nous a permis d'isoler un métaphosphate bien cristallisé auquel nous attribuons la formule $(\text{PO}^3)^6\text{Na}^6 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ et qui se distingue du sel vitreux de Graham par toutes ses propriétés.

Nous terminons ici l'exposé de notre travail en disant qu'avec ses sels insolubles, ses complexes, ses anions polyvalents et ses acides de p_{H} différents, l'étude des métaphosphates reste encore comme un sujet plein de promesses en résultats intéressants. Tout en soulignant les renseignements qu'il peut fournir à la chimie colloïdale par ses composés vitreux, le sujet se montre encore comme un terrain aussi favorable aux recherches chimiques qu'aux études physico-chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|------------------------------|--|
| T. GRAHAM | <i>Pogg. Ann.</i> , 32 - 61 - 1834. |
| R. MADRELL | <i>Lieb. Ann.</i> , 61 - 63 - 1847. |
| FLEITMANN et HENNEBERG... | <i>Lieb. Ann.</i> , 65 - 304 - 1848. |
| FLEITMANN | <i>Pogg. Ann.</i> , 78 - 239 - 1849. |
| ROSE | <i>Pogg. Ann.</i> , 76 - 1 - 1849. |
| LINDBOOM | <i>Lunds. Univers. Arskrift</i> , X (1874). |
| GLATZEL | <i>Inaug. Dissertat. Würzburg</i> (1880). |
| SABATIER | <i>C. R.</i> , 106 - 63 - 1888. |
| | <i>C. R.</i> , 108 - 738 et 804 - 1889. |
| TAMMAN | <i>Z. Phys. Ch.</i> , 6 - 125 - 1890. |
| | <i>J. Prakt. Ch.</i> , 45 - 424 - 1892. |
| LUDERT | <i>Z. An. Ch.</i> , 5 - 15 - 1894. |
| TILDEN et BARNETTE | <i>Chem. N.</i> , 73 - 103 - 1896. |
| | <i>J. Chem. Soc.</i> , 69 - 154 - 1896. |
| BERTHELOT et ANDRÉ | <i>C. R.</i> , 124 - 265 - 1897. |
| | <i>Ann. Ch. Phys.</i> , 7 - 11 - 1897. |
| TANATAR | <i>J. Russ. Ph. Ch. Ges.</i> , 30 - 99 - 1889. |
| PANARMOFF | <i>J. Soc. Ch. Russe</i> , 31 - 556 - 1889. |
| KNORRE | <i>Z. An. Ch.</i> , 24 - 369 - 1900. |
| WIESLER | <i>Z. An. Ch.</i> , 28 - 177 - 1901. |
| GIRAN | <i>C. R.</i> , 135 - 1033 - 1902. |
| | Thèse. Paris. Gauthier-Villars. 1903. |
| WARSCHAUER | <i>Z. An. Ch.</i> , 36 - 137 - 1903. |
| GIRAN | <i>C. R.</i> , 146 - 1393 - 1908. |
| BALAREFF | <i>Z. An. Ch.</i> , 68 - 266 - 1910. |
| | <i>Z. An. Ch.</i> , 69 - 215 - 1911. |
| | <i>Z. An. Ch.</i> , 71 - 19 - 1911. |
| | <i>Z. An. Ch.</i> , 72 - 85 - 1911. |
| HOLT et MYERS | <i>J. Ch. Soc. London</i> , 103 - 533 - 1913. |
| BALAREFF | <i>Z. An. Ch.</i> , 96 - 99 - 1916. |
| | <i>Z. An. Ch.</i> , 97 - 143 - 1916. |
| | <i>Z. An. Ch.</i> , 102 - 34 - 1918. |
| P. PASCAL | <i>Bull. Soc. Ch. (4)</i> , 33 - 1611 - 1923. |
| | <i>C. R.</i> , 177 - 1298 - 1923. |
| | <i>C. R.</i> , 178 - 211 - 1924. |
| | <i>Bull. Soc. Ch. (4)</i> , 35 - 119 - 1924. |
| J.-H. DE BOER | <i>Chem. Weekblad</i> , 21 - 561 - 1924. |
| DRAGUNOW | <i>J. Ch. Ind. Moscow</i> , 4 - 49 - 1927. |
| BEANS et KIEHL | <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 49 - 1878 - 1927. |
| BALAREFF | <i>Z. An. Chem.</i> , 73 - 411 - 1928. |
| DRAGUNOW et ROSSNOVSKAYA. | <i>Z. An. Chem.</i> , 200 - 321 - 1931. |
| P. PASCAL et R. RÉCHID | <i>C.R.</i> , 194 - 762 - 1932; 196 - 828 - 1933 |
| R. RÉCHID | <i>C. R.</i> , 196 - 860, 1163 - 1933. |

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Conductibilité des électrolytes d'après la théorie nouvelle

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 avril 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

Imprimerie F. DESHAYES, 83, rue de la Santé, Paris.

